

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel MURAT

Ingénieur E.S.C.I.L.

Licencié ès-Sciences Physiques

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des oxydes d'uranium dont la composition
est comprise entre UO_3 et UO_2

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 avril 1965 devant la Commission d'examen

MM. Ch. EYRAUD

Président

S. TEICHNER

J. DREUX

M. CHEVRETON

J. ELSTON

} Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOLDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. SARAZIN	Physique nucléaire
PRETTRE	Chimie industrielle	BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
COURTY	Chimie-Physique	PERES	Physiologie
KUHNER	Botanique	MESNARD	Electronique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	GRANDMONTAGNE	Physique
PARIS	Chimie minérale	BOUTILLIER	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
JANIN	Physique générale	TEICHNER	Chimie industrielle
FLANDRIN	Géologie appliquée	PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
BERNARD	Physique industrielle	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Astronomie	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
NIGON	Zoologie expérimentale	LUBET	Physiologie
GAUTHIER Henri	Géologie générale	PHILBERT	Physique nucléaire
WAUTIER	Zoologie	COHEN-ADAD	Chimie
CHOPIN	Chimie biologique	DAVID Louis	Géologie générale
CUEILLERON	Chimie	CHANEL	Psychophysiologie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée	GAUTHIER Jean	Chimie
DEPRAZ	Physique nucléaire	GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mlle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A mes Parents

A ma femme

A mes enfants

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie Chimique que dirige Monsieur Ch. EYRAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon et Directeur du Département de Mécanique à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements pour les conseils judicieux qu'il m'a prodigués, l'intérêt constant qu'il a accordé à mes recherches et l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de ma thèse.

Je n'oublierai pas que ce travail a pu être mené à bien grâce à la bourse d'Attaché de Recherches que m'a accordé le Centre National de la Recherche Scientifique, auquel j'exprime mes remerciements en la personne de son Directeur Général, et de mon parrain, Monsieur le Professeur F. GALLAIS, Directeur Adjoint du Centre National de la Recherche Scientifique, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Messieurs les Professeurs S. TEICHNER et J. DREUX, ainsi qu'à Messieurs M. CHEVRETON et J. ELSTON, d'avoir accepté de faire partie du Jury de ma thèse.

Enfin, il m'est un agréable devoir de remercier tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail. Je suis particulièrement reconnaissant à Messieurs M. CHEVRETON et G. BERODIAS pour leur contribution aux études de diffraction des rayons X ; à Monsieur J. ELSTON, Chef de la Section d'Etude des Réfractaires au Commissariat à l'Energie Atomique, à Madame B. BELBEOCH et Mademoiselle Y. CARTERET pour la documentation qu'ils ont mis à ma disposition, et pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée dans certaines interprétations de mes résultats expérimentaux.

Que tous mes camarades du laboratoire de Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD soient assurés de mon amicale sympathie.

INTRODUCTION

Dans la famille des uranides, l'uranium présente un intérêt primordial : on le trouve dans l'écorce terrestre en quantité importante. L'isotope 235 est "fissile", l'isotope 238 est "fertile" par transformation en plutonium. On connaît l'emploi de ces isotopes du point de vue énergie nucléaire. Parmi les nombreuses combinaisons de l'uranium avec les métalloïdes (halogénures, carbures, nitrures, oxydes, etc.) les oxydes ont fait l'objet de recherches très poussées. Le système uranium-oxygène comporte de nombreuses phases et présente une grande complexité. Les avis sont quelquefois partagés en ce qui concerne leurs comportements : en effet, certaines propriétés physiques telles que l'état de surface, la taille des grains, le système cristallin (qui peut être différent pour des oxydes de même composition), le passé thermique du matériau et sa tendance au frittage, sont autant de facteurs qui apportent des complications dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

Nous nous sommes proposés tout d'abord, d'étudier l'évolution thermique d'un trioxyde d'uranium (β UO_3) sous vide. Elle conduit à l'oxyde non stœchiométrique U_3O_8 . A côté des procédés classiques d'étude des décompositions solide-solide (thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, mesures de surfaces spécifiques, diffraction des rayons X...) nous avons examiné les variations de la conductibilité électrique. Cette dernière technique s'applique parfaitement quand il s'agit de mettre en évidence la formation d'un composé lacunaire (80).

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement d'une série de phases solides obtenues à l'issue de la réduction de U_3O_8 par l'hydrogène, entre 400 et 900°C. La composition de ces phases s'échelonne entre $\text{UO}_{2,04}$ et $\text{UO}_{2,60}$. Nous avons utilisé ici les mêmes techniques que celles mises en oeuvre dans l'étude de l'évolution thermique du trioxyde sous vide. Nous avons obtenu ainsi un certain nombre de renseignements en rapport avec la structure des phases du système uranium-oxygène.

Nous avons adopté le plan suivant :

Chapitre I - Généralités sur le système uranium-oxygène.

Chapitre II - Techniques expérimentales.

Chapitre III - Résultats expérimentaux concernant l'évolution thermique du trioxyde d'uranium sous vide.

Chapitre IV - Etude des phases semi-conductrices obtenues à l'issue de la réduction de U_3O_8 par l'hydrogène.

Conclusion -

Bibliographie -

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LE SYSTÈME URANIUM-OXYGÈNE

Les premières investigations sur les oxydes d'uranium furent tentées au début du siècle, en particulier par Hutig et Biltz (1, 2). Le système uranium-oxygène présente de nombreuses phases dont certaines ne sont pas stoechiométriques. La littérature abonde en études bibliographiques concernant ce sujet (3, 4, 5, 6, 7, 8, 10). On peut diviser en quatre parties les données que nous possédons actuellement sur ces oxydes :

- 1/ Le domaine U - UO.
- 2/ Le domaine des oxydes cubiques et structures apparentées UO_2 - U_4O_9 - U_3O_7 .
- 3/ Le domaine U_3O_8 - UO_3 .
- 4/ Les composés peroxydés.

I - DOMAINE U - UO

La solubilité de l'oxygène dans l'uranium métallique est très faible même aux températures supérieures à 2000°C (19). L'existence du monoxyde UO est douteuse, et les essais nombreux qui ont été tentés pour préparer le monoxyde par réaction directe du dioxyde avec l'uranium métallique n'ont pas abouti à des résultats concluants. Le monoxyde n'apparaît pas durant l'oxydation de l'uranium métallique à basse température. Il se forme cependant en présence de niture ou de carbure. Il semble certain que le monoxyde peut être préparé mais la phase obtenue est un composé semi-métallique interstitiel (186) miscible avec des carbures ou des nitrures. On a même obtenu des composés du type UCON.

II - PHASES CUBIQUES ET APPARENTÉES : DOMAINE UO_2 - U_4O_9 - U_3O_7

Une série de composés de l'uranium ne perdant pas d'oxygène, sauf à haute température (14) s'étend très largement au delà de UO_2 , probablement jusqu'à $\text{UO}_{2,15}$. Le dioxyde peut même prendre de l'oxygène sans changement de structure cristalline jusqu'à une composition voisine de $\text{UO}_{2,30}$.

Zachariasen (15) trouve une phase cubique faces centrées $\text{UO}_{1,75}$ (U_4O_7) qui existe en même temps que la phase normale UO_2 . Il est possible que la solution solide $\text{UO}_{1,75}$ - $\text{UO}_{2,30}$ s'étende au-dessous de $\text{UO}_{1,75}$ (16) et que la présence simultanée de UO_2 et de $\text{UO}_{1,75}$ soit due à un défaut d'équilibre.

Tous les oxydes compris entre $\text{UO}_{1,75}$ et UO_2 cristallisent avec la structure cubique faces centrées de la fluorine. Les constantes de réseau sont :

$$\begin{aligned} a &= 5,477 \text{ \AA} && \text{pour } \text{UO}_{1,75} \\ &5,470 \text{ \AA} && \text{pour } \text{UO}_{2,00} \\ &5,430 \text{ \AA} && \text{pour } \text{UO}_{2,30} \end{aligned}$$

On observe en fait une variation continue qui rend plausible l'hypothèse d'une série de solutions solides. La constante de réseau décroît quand croît la teneur en oxygène et varie linéairement avec le rapport O/U (17, 18, 19, 27, 172). D'après Rundle (11) l'augmentation du rapport O/U est due à un défaut d'uranium, plutôt qu'à un excès d'oxygène. En fait, quand on passe de

UO_2 à U_4O_9 , l'oxygène se place en position interstitielle dans le dioxyde (2, 20, 21, 38, 130) et la densité de UO_{2+x} doit être supérieure à celle de UO_2 ce qui a été vérifié (22, 23, 24, 25, 26, 27, 28). La chaleur de dissolution de l'oxygène dans le dioxyde est de 2 eV par molécule d'oxygène (30). Perio a signalé la prolongation du domaine des cubiques métastables (type UO_{2+x}) jusqu'à $\text{UO}_{2,60}$ au moins (32).

L'existence de U_4O_9 a été établie en 1949 par Alberman et Anderson (33) et sa composition exacte est $\text{UO}_{2,25}$. Sa structure (35, 36) type fluorine est celle du dioxyde avec des oxygènes en position interstitielle voisine de (1/2, 1/2, 1/2). Elle peut cependant être plus complexe (37).

L'action de l'oxygène sur UO_2 (23, 33, 39, 40, 41, 42) conduit à des oxydes supérieurs (U_3O_7 , U_3O_8). Entre 160 et 350°C (43) la réaction se produit en deux étapes, la première donnant $\text{UO}_{2,34}$ quadratique qui se convertit ensuite en U_3O_8 par un processus de nucléation. Aronson, Roof et Belle (43) ont même identifié deux phases quadratiques U_3O_7 en oxydant UO_2 à basse température. Les études de Belbeoch, Piekarski et Perio (181, 183) sur la stabilité thermique laissent peser un doute quant à la stabilité thermodynamique de ces oxydes. Ils se transforment par traitement thermique à partir de 430-460°C, puis à 600-640°C, en un mélange U_4O_9 - $\text{UO}_{2,60}$, les réactions n'étant pas réversibles au refroidissement.

La cinétique d'oxydation du dioxyde dépend essentiellement des dimensions cristallines du produit de départ (181).

La construction des diagrammes de phases des différents oxydes d'uranium (figure 1) repose sur des résultats obtenus par les différentes techniques suivantes :

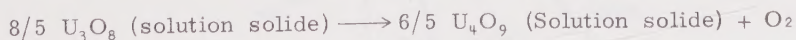
- Etude des produits trempés obtenus à l'issue de l'oxydation de UO_2 à température élevée (28, 44, 45).
- Diagrammes de diffraction des rayons X effectués à l'aide d'une chambre à haute température jusqu'à environ 1000°C (22).
- Détermination des pressions partielles d'oxygène en équilibre avec UO_{2+x} (44, 188).
- Technique électrochimique (45).
- Etudes des propriétés électriques (29, 46).
- Etudes métallographiques (31).

Roberts et Walter (48, 49) ont déterminé directement entre 1000 et 1450° les pressions d'équilibre de l'oxygène et des oxydes d'uranium et ils ont trouvé un point d'invariance à $1123 \pm 5^\circ\text{C}$ où les phases solides UO_{2+x} , U_4O_9 et $\text{UO}_{2,61}$ sont en équilibre (figure 2). Ces résultats ont été confirmés par Alexander (129). Une étude électrochimique entre 800 et 1200°C (50) a permis l'évaluation de l'énergie libre partielle molaire de l'oxygène dans les oxydes d'uranium en fonction du rapport O/U et de la température.

III - DOMAINE U_3O_8 - UO_3

Rundle, entre 1946 et 1954 (51) a trouvé un oxyde U_2O_5 ($\text{UO}_{2,50}$) de structure différente de U_3O_8 bien que ces deux oxydes soient orthorhombiques. L'existence de U_2O_5 a été admise par de nombreux auteurs (52 à 57) mais infirmée par d'autres (60). Baenziger (58) a obtenu des monocristaux de U_2O_5 mais bien que ce résultat ait été confirmé par Alberman et Anderson (33) U_2O_5 n'a jamais été retrouvé depuis Rundle.

La limite inférieure de la région monophasique correspondant à U_3O_8 serait $\text{UO}_{2,56}$; elle varie suivant le traitement thermique auquel est soumis l'échantillon (17, 57, 60). Sudo et Kigoshi (47) considèrent le domaine U_4O_9 - U_3O_8 comme une solution solide homogène.



Les relations entre pression d'oxygène, rapport O/U, et température étant encore valables à $500 < T < 1200^\circ\text{C}$ (61). Mais ces résultats ont été réfutés par Anthony, Kiyoura et Sata (35).

Les diagrammes de rayons X (62) confirment la transition graduelle de UO_3 à U_3O_8 . Les courbes de densité (2) ne présentent aucune brisure à $\text{UO}_{2,67}$, mais continuent à décroître jusqu'à $\text{UO}_{2,92}$. Cependant, les produits de décomposition de UO_3 (63) ne montrent pas de paramètres intermédiaires

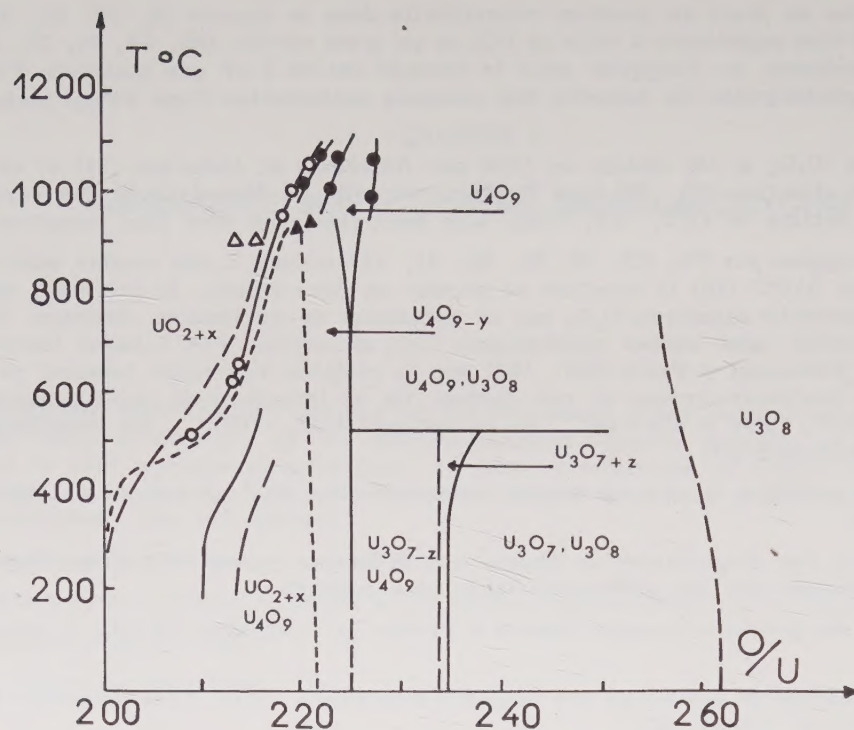


Figure 1 - Diagramme de phases du système uranium-oxygène.

Légende :

- Blackburn (44)
- Schaner (31)
- Willardson et coll. (46)
- Grønvald (22)
- Aronson et coll. (29)
- ▲ Limite de phase entre UO_{2+x} et U_4O_{9-y} } Aronson et Belle (45)
- Δ UO_{2+x} .

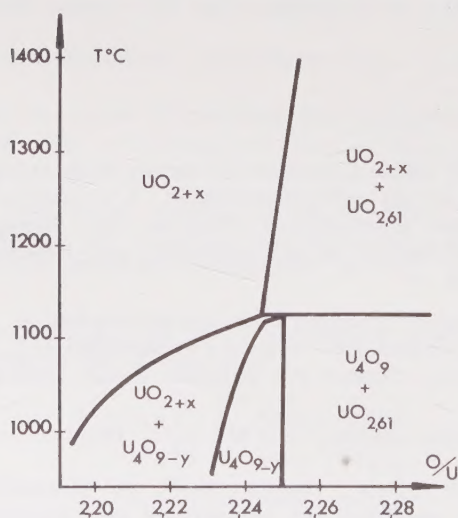


Figure 2 - Diagramme de phases du système Uranium-Oxygène à haute température.

entre UO_3 et U_3O_8 . De même les isothermes de décomposition du trioxyde (2) ne montrent aucune région à pression constante entre $\text{UO}_{2,67}$ et UO_3 à $T > 580^\circ\text{C}$, ce qui indique un système monophasique. Si la température est inférieure à 500°C , on a une région diphasique entre $\text{UO}_{2,67}$ et $\text{UO}_{2,92}$, et une région monophasique entre $\text{UO}_{2,92}$ et UO_3 . D'après Anderson (64) qui a discuté les conditions d'équilibre des composés non stoechiométriques, la région $\text{UO}_{2,67} - \text{UO}_3$ peut être soit homogène, soit hétérogène, suivant l'histoire thermique du matériau. Au-dessous d'une certaine température, déterminée par l'énergie d'interaction des défauts, la phase est stable uniquement dans le cas où la concentration des défauts est inférieure à une certaine limite ; si cette valeur est dépassée, le système se dédouble en un système à deux phases. Ce résultat s'applique au domaine $\text{UO}_2 - \text{U}_4\text{O}_9$ (20).

Hoekstra et Siegel (68, 73) donnent de nombreux renseignements sur la préparation de cinq formes cristallines de trioxyde (74, 75, 76, 77, 79) et d'une forme amorphe (78). Les systèmes cristallins sont connus (81, 82) et l'évolution thermique du trioxyde à la pression atmosphérique (65, 66, 67) s'effectue en deux étapes, la phase intermédiaire étant un oxyde de composition $\text{UO}_{2,90}$, stable entre 520 et 610°C .

L'oxyde U_3O_8 peut se présenter sous différentes formes : Zachariasen (83) et Gronvold (84) par la méthode des poudres, ainsi que Chodura et Maly (163) avec des monocristaux, ont déterminé la structure de $\alpha\text{U}_3\text{O}_8$, oxyde le plus connu. Sa maille orthorhombique a pour paramètres :

$$a = 6,71 \text{ \AA} ; b = 11,97 \text{ \AA} ; c = 4,15 \text{ \AA}$$

Il existe une seconde variété, également orthorhombique avec :

$$a = 7,05 \text{ \AA} ; b = 11,72 \text{ \AA} ; c = 8,29 \text{ \AA}$$

Des études à haute température ont permis d'observer une forme rhomboédrique (85). Wilson (85), sous haute pression, a obtenu une nouvelle phase sans pouvoir en donner la structure. Milne (164) ainsi que Brooker et Nuffield (165) n'acceptent pas la forme orthorhombique de U_3O_8 , mais prétendent que ce solide existe sous une forme hexagonale. Les résultats, basés sur des études de diffraction de neutrons, diffèrent suivant les auteurs (112, 162).

La maille élémentaire de l'oxyde $\text{UO}_{2,90}$ contient deux atomes d'uranium et approximativement 5,8 atomes d'oxygène. L'existence d'une pseudo-maille correspondant à la formule $\text{U}_{12}\text{O}_{35}$ (ou $\text{UO}_{2,92}$) n'a pas encore été mise en évidence expérimentalement par diffraction des rayons X (68).

Perio (13) a obtenu un oxyde $\text{UO}_{2,84}$ (U_6O_{17}) bien cristallisé à maille pseudo-hexagonale et sur lequel un recuit provoque une évolution rapide.

IV - COMPOSES PEROXYDES DE L'URANIUM

On ne connaît que de façon imprécise les oxydes supérieurs d'uranium, ou peroxydes, tels que $\text{UO}_{3,14}$ et $\text{UO}_{3,38}$ (70, 71).

Le livre de Belle (10) donne de nombreux renseignements complémentaires sur les oxydes d'uranium.

Toutes ces généralités montrent la complexité du système uranium-oxygène. Des techniques modernes, telles que la diffraction des neutrons, les mesures de conductibilité électrique, l'effet Hall, permettent d'apporter plus de précisions en rapport avec la structure de ces composés.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET APPAREILLAGE

REACTIFS

Nous disposons d'un trioxyde d'uranium jaune pulvérulent, qui est un mélange d'oxyde plus ou moins amorphe et de cristallites. Il s'apparente au trioxyde β décrit par Hoekstra et Siegel (68). Il a été obtenu par décomposition thermique à l'air à 300°C d'un diuranate d'ammonium. Les diuranates sont des sels complexes répondant aux formules chimiques : $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_2\text{O}_7$ ou $(\text{NH}_4)_2 \text{U}_7\text{O}_{22}$, comme l'ont montré Ewing et Kuhl (87).

Nous disposons également d'un oxyde U_3O_8 vert olive qui résulte de la calcination pendant plusieurs heures à 700°C, du même diuranate d'ammonium. Une micro-analyse des impuretés contenues dans l'oxyde U_3O_8 a fourni les résultats mentionnés sur le tableau 1. Les deux réactifs nous ont été procurés par le Commissariat à l'Energie Atomique (C.E.N. Saclay).

Tableau 1
Impuretés contenues dans U_3O_8

Eléments étrangers	ppm	Eléments étrangers	ppm
Ag	0,5	Mg	30
Al	50	Mn	4
B	0,15	Mo	20
Cd	0,5	Na	10
Cr	4	Ni	4
Cu	11	P	100
Fe	22	Sb	5
K	20	Si	110

Nous allons décrire successivement les techniques expérimentales mises en oeuvre dans l'étude de l'évolution thermique du trioxyde sous vide, puis celles concernant la préparation et l'étude des phases intermédiaires entre les compositions $\text{UO}_{2,04}$ et $\text{UO}_{2,60}$, par réduction de U_3O_8 par l'hydrogène.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES RELATIVES A L'ETUDE DE L'EVOLUTION THERMIQUE DU TRIOXYDE D'URANIUM SOUS VIDE

I - METHODES GENERALES

A - Thermogravimétrie et mesures magnétiques.

L'appareillage utilisé est une balance Ugine-Eyraud (88) équipée d'un électro-aimant permettant de soumettre temporairement l'échantillon à un champ magnétique maximum de 12 000 Gauss (figure 3).

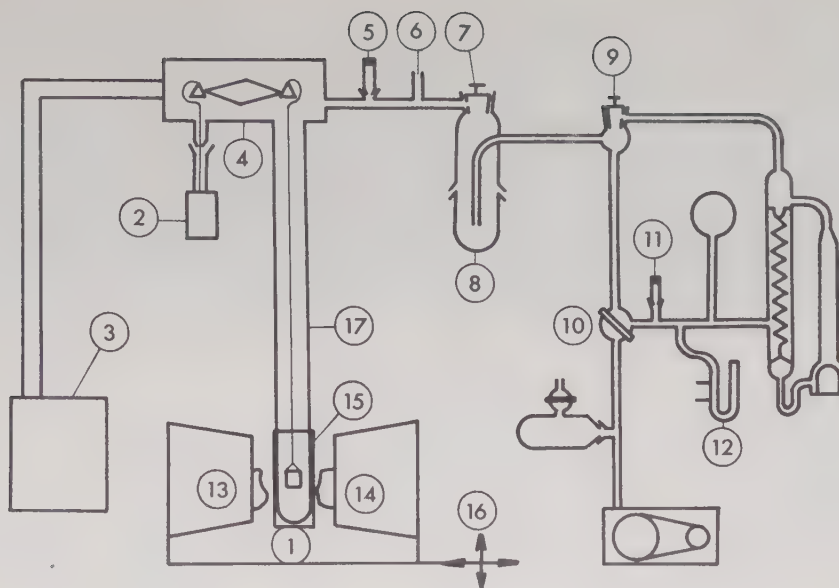


Figure 3 - Balance UGINE-EYRAUD.

1-Nacelle en quartz contenant l'échantillon. 2-Boîte à lumière. 3-Enregistreur électronique MECI. 4-Balance proprement dite. 5-Jauge à vide. 6-Entrée pour mesures de surfaces spécifiques. 7-Robinet d'isolement de la balance. 8-Piège. 9-10-Robinets liaison directe-appareillage-pompe à palettes. 11-Jauge vide primaire. 12-Sécurité vide primaire. 13-14-Pièces polaires de l'électro-aimant. 15-Four externe permettant un traitement thermique de l'échantillon. 16-Glissières de déplacement de l'électro-aimant. 17-Tube en quartz.

L'échantillon se présente sous la forme de pastilles cylindriques d'épaisseur 0,12 cm, de diamètre 1,2 cm et de poids 400 mg, obtenues en compressant le trioxyde pulvérulent dans une matrice, sous une pression de 2 tonnes/cm². On place la pastille dans une petite nacelle en quartz que l'on suspend à un bras de fléau de la balance par un fil de platine. L'ensemble est placé sous vide et soumis à différentes montées de température. Les gaz produits au cours de la décomposition sont retenus dans le piège à azote liquide de l'installation de pompage.

Les variations de poids ΔP sont relevées à l'aide d'un enregistreur électronique MECI, compte tenu de la relation :

$$\Delta P = K(V_2^2 - V_1^2)$$

V_1 et V_2 étant les tensions initiale et finale lues à l'enregistreur, et K un facteur de proportionnalité déterminé par un étalonnage préalable.

La susceptibilité magnétique est déterminée par la méthode de Faraday. En présence d'un champ magnétique H , la force qui s'exerce sur une masse m d'un échantillon est :

$$F = m \chi H \frac{dH}{dx}$$

χ est la susceptibilité magnétique et $\frac{dH}{dx}$ le gradient de champ magnétique uniforme dans la direction de la force.

L'échantillon est placé dans la zone où $H \frac{dH}{dx}$ est maximum.

La force F est calculée à partir d'une expression identique à celle donnant ΔP à l'aide du même enregistreur MECI. On détermine la susceptibilité magnétique tous les 50 degrés entre 25 et 650°C, en même temps que l'on enregistre en continu la perte de poids de l'échantillon.

B - Analyse thermique différentielle.

Dans cette technique, on détermine à l'aide d'un enregistreur électronique MECI, la différence de température entre un échantillon de trioxyde traité thermiquement sous vide, et un échantillon témoin (magnésie) qui ne subit aucune variation de structure dans le domaine de température exploré.

Les essais ont porté sur du trioxyde en pastilles. Nous avons envisagé un montage simple permettant de travailler avec un oxyde pulvérulent mais nous avons dû l'abandonner car l'oxyde se répand dans l'installation au cours de sa décomposition.

Nous préparons une pastille, sous pression de 2 tonnes/cm², de diamètre 12 mm. et d'épaisseur 3 mm, et une pastille de magnésie ayant les mêmes dimensions. Ces deux pastilles sont accolées (figure 4) et nous ménageons entre les deux faces circulaires en regard, un petit canal dans lequel nous plaçons la soudure d'un thermocouple platine-platine rodé, donnant la température de l'ensemble. Les soudures d'un thermocouple différentiel chromel-alumel sont appliquées au centre des faces circulaires opposées des deux pastilles. Nous enveloppons le tout de laine de quartz et nous suspendons l'ensemble dans un tube de silice, relié à un groupe de pompe (figure 5). Ce tube est entouré d'un four permettant de traiter thermiquement l'échantillon.

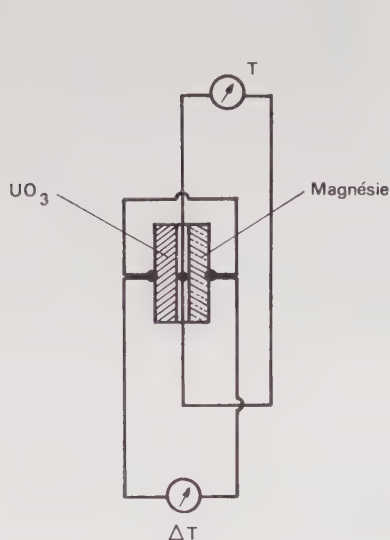


Figure 4 - Montage des échantillons comprimés pour analyse thermique différentielle.

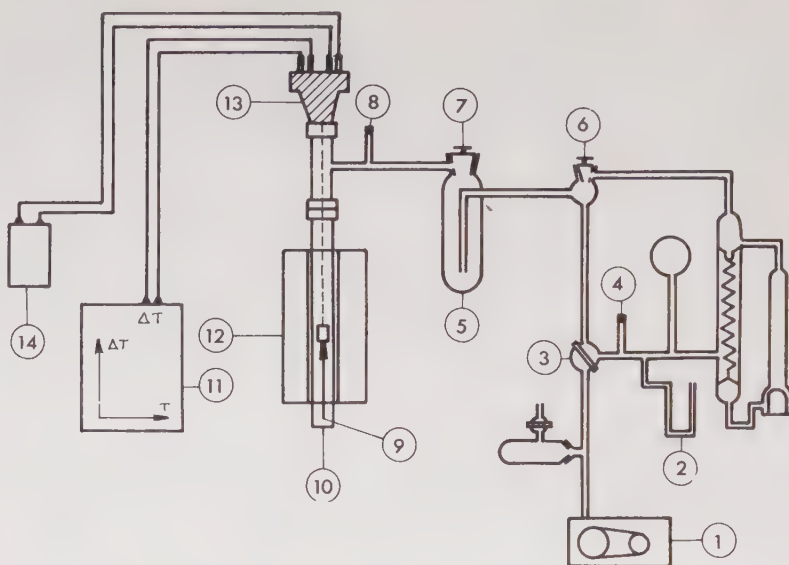


Figure 5 - Montage pour analyse thermique différentielle.
1-Pompe à palettes, 2-Sécurité à mercure, 3-6-7-Robinets à trois voies, 4-8-Têtes de jauge à vide, 5-Piège à azote liquide, 9-Echantillon (voir figure 4), 10-Tube en quartz, 11-Enregistreur électronique MECI, 12-Four, 13-Passage rodé en aluminium, 14-Potentiomètre MECI.

Manipulation.

Nous laissons le trioxyde pendant plusieurs heures sous vide dynamique afin de bien désorber le solide, puis nous lui faisons subir une montée linéaire de température (200°/heure) entre 25 et 650°C. Nous obtenons la courbe $\Delta T = f(T)$ à l'aide de l'enregistreur électronique MECI et d'un potentiomètre MECI. Les valeurs de ΔT sont obtenues en millivolts, une relation simple permet de déterminer ΔT

$$\Delta V = k \Delta T$$

C - Détermination du rapport O/U.

Les oxydes inférieurs, obtenus à différentes températures au cours de l'évolution thermique du trioxyde sous vide, sont transformés en U_3O_8 par calcination à l'air à 850°C pendant douze heures. Pour avoir une valeur rigoureusement exacte du rapport O/U il est nécessaire de calciner d'abord à 1 000°C, puis à 850°C jusqu'à poids constant (92) sans quoi la transformation en U_3O_8 n'est pas complète. Nous effectuons la calcination dans un creuset en platine, placé dans un petit four en terre réfractaire. Le produit est pesé avant et après l'opération, une simple règle de trois permet d'aboutir à la valeur du rapport O/U. Nous utilisons la valeur $A = 238,08$ comme poids atomique de l'uranium naturel. Cette valeur est obtenue en prenant 0,7115, 0,0055 et 99,283 comme pourcentages respectifs d'uranium 235, d'uranium 234 et d'uranium 238 (89, 90, 91) dans l'uranium naturel. Nous avons donc de cette manière, les poids moléculaires du trioxyde et de U_3O_8 , à savoir :

$$\text{UO}_3 \quad M = 286,037$$

$$\text{U}_3\text{O}_8 \quad M = 842,112$$

D - Surface spécifique.

Nous utilisons deux techniques pour déterminer la variation de la surface spécifique au cours de la transformation du trioxyde en U_3O_8 . La gravimétrie et la volumétrie. Le calcul de la surface est basée sur la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (93) qui utilise l'isotherme d'adsorption d'un gaz par un solide au voisinage du point d'ébullition de l'adsorbat. On détermine sur l'isotherme le point correspondant à une couche monomoléculaire adsorbée.

a) Gravimétrie.

Nous utilisons, comme dans l'étude par thermogravimétrie, une balance Ugine-Eyraud (figure 3). L'échantillon pulvérulent est placé dans une nacelle en quartz présentant un étranglement (figure 6) afin d'éviter la projection du produit quand on le met sous vide, ou au cours de sa décomposition. Cette nacelle est suspendue par un fil de platine à un bras du fléau de la balance. Nous chauffons l'échantillon sous vide pendant cinq heures à une température T. Nous le refroidissons et nous déterminons sa surface par la méthode B.E.T. avec de l'azote com-adsorbé.

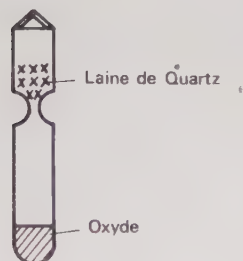


Figure 6 - Nacelle pour décomposition sous vide.

Cette technique présente deux inconvénients :

I) Nous devons faire une correction de nacelle vide. En effet, la nacelle présente une certaine surface. D'autre part, nous recouvrons le trioxyde de laine de quartz. Il est donc nécessaire de faire un étalonnage préalable, afin de déterminer la contribution de poussée et d'adsorption d'azote à la température de l'expérience, sur la nacelle vide contenant la même quantité de laine de quartz que celle nécessaire pour couvrir le trioxyde.

II) Une deuxième correction est nécessaire en ce qui concerne la poussée de l'azote sur le produit. Cette poussée s'exprime par :

$$\Delta P = m \frac{d_1}{d_2}$$

m est la masse de l'échantillon

d_1 la densité de l'azote

d_2 la densité du trioxyde

Or

$$d_1 = d_0 \frac{P}{760} \times \frac{273}{T}$$

d_0 est la densité de l'azote dans les conditions normales de température et de pression

P est la pression de l'azote

T est la température de l'expérience (77°K)

Donc

$$P = m \frac{d_0}{d_2} \times \frac{P \times 273}{760 \times T}$$

Nous devons connaître en outre la densité de l'échantillon à chaque température à laquelle est traité le trioxyde. Or cela est délicat : nous avons fait des mesures de densité sur le trioxyde chauffé à différentes températures (200, 300, ..., 700°C) par pycnométrie sous vide en utilisant le benzène comme liquide d'immersion. Mais les échantillons se répandent sur les parois de l'installation dès que nous mettons sous vide, aussi les erreurs dans les mesures de densité sont-elles très importantes. Des essais sur des pastilles donnent également des résultats faussés par l'effet de la compression.

Nous nous sommes donc reportés aux valeurs que donnent Biltz et Muller (2).

UO_3	$d = 6$	
$\text{UO}_{2,90}$	$d = 7$	à 200-300-400°C
U_3O_8	$d = 8,3$	à 500-600°C
U_3O_8	$d = 8,4$	à 700°C.

Pour des surfaces spécifiques supérieures à 10 m²/gramme, ces corrections ne changent guère la valeur de la surface, mais elles deviennent prépondérantes pour des surfaces faibles.

b) Volumétrie.

Nous préparons des échantillons par décomposition du trioxyde sous vide dans une balance Eyraud, pendant cinq heures, comme précédemment. Nous trempions le produit en enlevant le four rapidement, et en refroidissant avec des ventilateurs, le solide restant sous vide. Quand il est à 25°C, nous le remettons à l'air. Nous mesurons sa surface, toujours par la méthode B.E.T., mais dans une installation permettant de déterminer l'isotherme d'adsorption par des mesures de volumes gazeux. L'adsorbat est du krypton.

Dans ce cas, nous n'avons plus à faire des corrections de nacelle vide et de poussée sur le produit, nous obtenons donc une détermination beaucoup plus précise de la surface du produit étudié.

E - Chromatographie en phase gazeuse.

Le but de cette manipulation est de déterminer à partir de quelle température nous observons un départ d'oxygène au cours de l'évolution thermique du trioxyde sous vide. A cet effet, nous décomposons le trioxyde dans une installation munie d'une pompe à chute de Puddington (117) (figure 7). Une installation de chromatographie en phase gazeuse permet de doser l'oxygène présent dans les gaz de décomposition du trioxyde après passage sur une colonne de silicagel qui permet la séparation de la vapeur d'eau de l'oxygène gazeux.

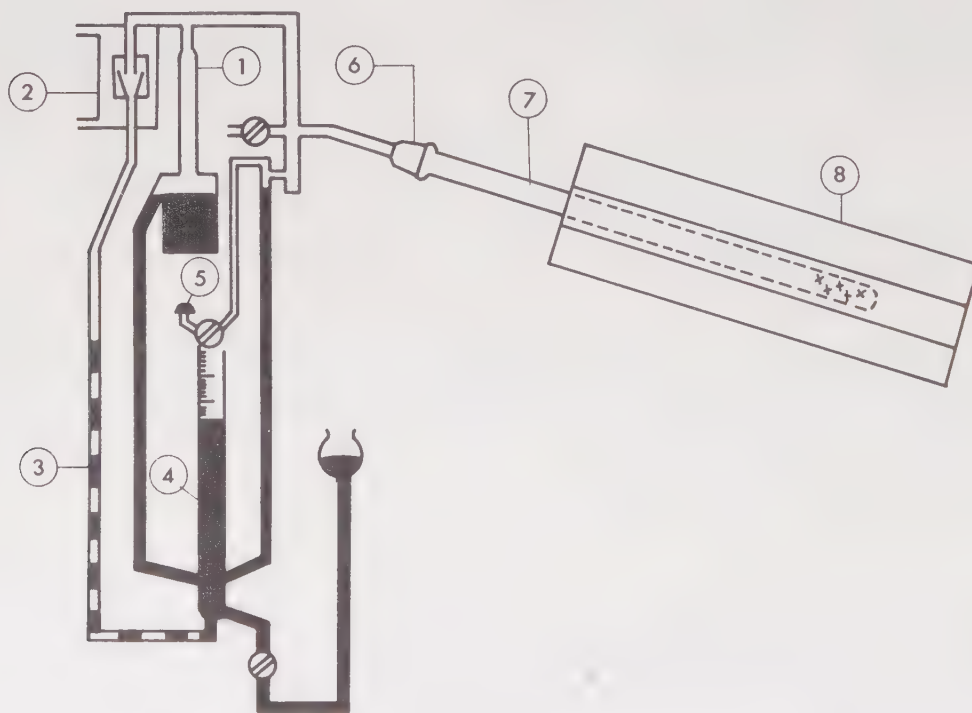


Figure 7 - Pompe à chute de PUDDINGTON.

1-Pompe à chute de PUDDINGTON. 2-Réfrigérant à eau. 3-Ecoulement des particules gazeuses vers la burette. 4-Burette dans laquelle sont recueillis les gaz de la décomposition du solide étudié. 5-Rodage conique sur lequel est placée la cellule de chromatographie. 6-Rodage conique. 7-Tube en quartz. 8-Four.

Nous portons l'échantillon à une température déterminée pendant vingt heures. Nous recueillons les gaz de décomposition dans une cellule de chromatographie, afin de mettre en évidence la présence éventuelle d'oxygène. Celle-ci se manifeste par l'apparition d'un pic sur le papier d'un enregistreur électronique MECI. Les pics sont décalqués sur du papier transparent, découpés, puis pesés. Nous portons graphiquement le poids des pics en fonction de la température de décomposition de l'oxyde de départ.

F - Diffraction des rayons X.

Nous mettons en oeuvre trois techniques : diagramme de poudre ; diagramme en chambre à monochromateur, et enregistrement au diffractomètre.

a) Diagramme de poudre.

Le produit à étudier est monté sur une aiguille de verre de diamètre extérieur voisin de 40/100 - 50/100 mm, enduite d'une pellicule de graisse. Le spectre est effectué dans une chambre cylindrique Baudoin ($2\pi R_0 = 239,6$ mm) ; un filtre en aluminium d'épaisseur 50 microns réduit la fluorescence de l'échantillon. Nous utilisons la radiation CuK_α ($\lambda K_{\alpha_1} = 1,54050 \text{ \AA}$; $\lambda K_{\alpha_2} = 1,54434 \text{ \AA}$). La radiation K_β est éliminée par un filtre de nickel.

b) Diagramme en chambre à monochromateur.

Le diagramme est effectué par transmission à l'aide d'une chambre à monochromateur de Guinier, et la radiation K_{α_1} du cuivre. Le temps de pose moyen est de 5 à 7 heures. Le générateur est un tube C.G.R.. Un collodion sert de support à l'échantillon monté en mince lamelle.

c) Enregistrement au diffractomètre.

Le produit est mis sous forme de pastille directement sur un support en aluminium. Nous utilisons un diffractomètre C.G.R. équipé d'un monochromateur à lame de quartz, d'un goniomètre Berthold, et d'un compteur Geiger à faible temps mort. La longueur d'onde utilisée est $\lambda \text{CuK}\alpha_1 = 1,54050 \text{ \AA}$.

G - Microscopie électronique.

Nous utilisons le microscope électronique Philips E.M.100. Les poudres sont préparées pour l'observation au microscope par deux méthodes :

a) Par répliques.

La poudre, étalée uniformément sur une plaquette de verre, est recouverte sous vide d'un dépôt de carbone, sous une incidence appropriée. La pellicule de carbone qui retient les particules de poudre est décollée, puis portée sur un bain d'acide nitrique dilué, qui dissout les particules d'oxyde. On obtient ainsi une réplique auto-ombrée que l'on peut observer directement.

b) Par dépôt direct de la poudre sur membrane de carbone : la poudre étant préalablement dispersée dans l'eau sous l'action des ultra-sons à 22 Kilocycles.

II - CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE

De nombreux auteurs ont décrit des appareillages permettant d'effectuer des mesures de conductibilité électrique sur des solides, que l'opération soit faite à la pression atmosphérique, sous vide, à basse température ou à température élevée (102, 103, 116). Pour des raisons que nous avons déjà indiquées, il est préférable d'opérer avec des échantillons comprimés plutôt que de travailler avec des produits pulvérulents. Nous avons donc mis au point une cellule de conductibilité qui permet de suivre le comportement électrique sous vide jusqu'à 700-800°C.

La cellule est constituée d'une enceinte en silice [9] (figure 8), monté sur un groupe de pompage. Au centre, et coaxial à cette enceinte, un tube creux en silice, supporte la pastille d'oxyde à étudier. Cet échantillon est serré entre deux disques de platine [10], par un contrepoids en acier inoxydable [3]. Les disques de platine sont reliés par deux fils souples, également en platine, à deux tiges en tungstène [4], alimentées par un pont d'impédance METRIX type 626 B, permettant de mesurer les conductibilités sous différents régimes de courant (continu, alternatif 50 et 1000 périodes, et courant de haute fréquence à l'aide d'une source extérieure). Nous avons placé entre les disques de platine et le contrepoids en acier inoxydable un disque en silice [5] qui permet d'isoler le bloc métallique des électrodes.

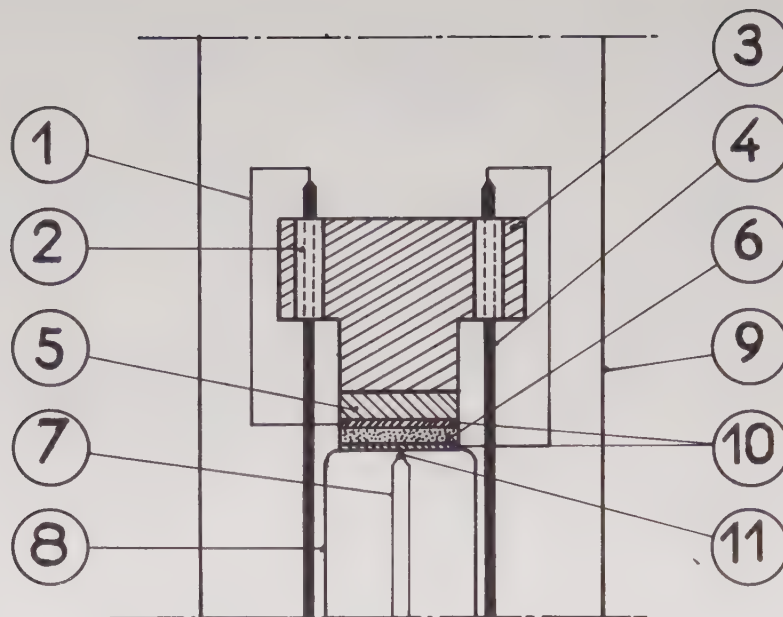


Figure 8 - Cellule de conductibilité électrique.

1-Fil de platine reliant les disques de platine [10] à deux électrodes de tungstène [3]. 2-Perles isolantes. 3-Bloc métallique faisant pression sur les disques [10] et l'échantillon [6]. 4-Electrodes de tungstène reliées au pont de mesures. 5-Pastille de silice isolant le bloc [3] des disques [10]. 6-Pastille d'oxyde à étudier. 7-Thermocouple chromel-alumel. 8-Tube creux en silice supportant l'ensemble [6] - [10] - [3]. 9-Enceinte de silice reliée à un groupe de pompage (voir figure 9). 10-Disques de platine. 11-Soudure du thermocouple [7].

Manipulations :

Nous avons étudié successivement, les variations de la conductibilité électrique du trioxyde d'uranium sous vide en fonction de la température, du temps, et pour U_3O_8 en fonction de la pression d'oxygène. Ces manipulations ont été effectuées dans une installation représentée sur la figure 9. Nous opérons en courant alternatif 50 périodes.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES MISES EN OEUVRE DANS LA PREPARATION ET L'ETUDE DES PHASES OBTENUES A L'ISSUE DE LA REDUCTION DE U_3O_8 PAR L'HYDROGENE

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

La réduction par l'hydrogène nécessite un montage expérimental qui comporte les éléments suivants (figure 10) :

- une installation de production et d'épuration de l'hydrogène gazeux.
- une enceinte réactionnelle constituée par un tube en silice, un piège à azote liquide, et un manomètre différentiel.
- un groupe de pompage assurant un vide de 10^{-2} pascals.

L'oxyde à réduire est obtenu en décomposant le trioxyde dont le comportement est étudié dans le chapitre III ; la décomposition est effectuée sous vide à 650°C , pendant six heures.

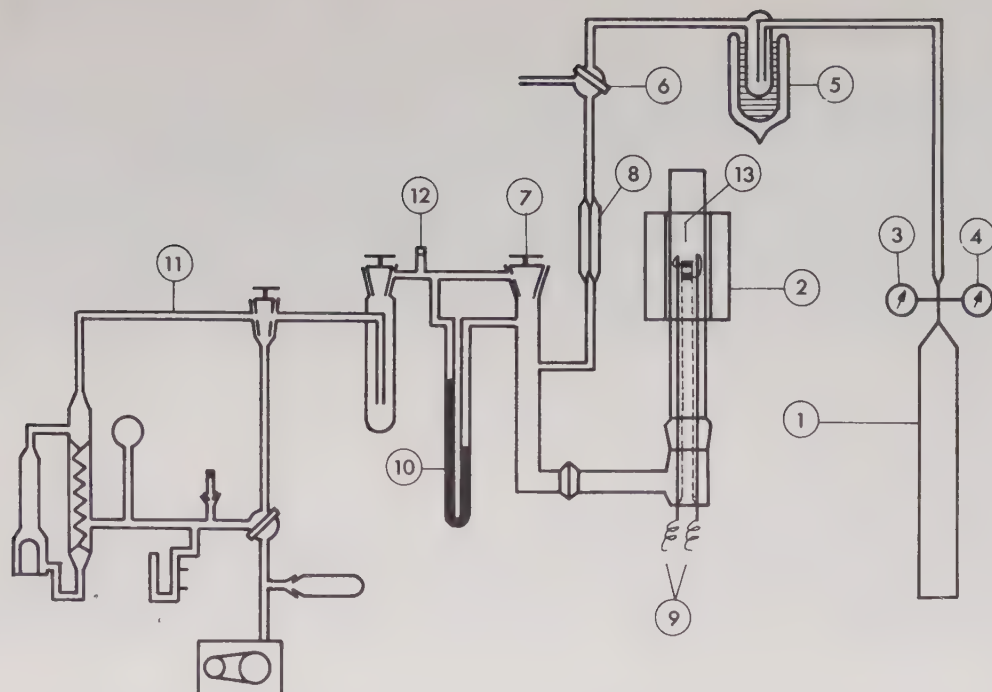


Figure 9 - Montage général pour mesure de conductibilité électrique.

1-Bouteille d'oxygène. 2-Four. 3-Débitmètre. 4-Manomètre. 5-Piège à azote liquide. 6-7-Robinets à trois voies. 8-Tube capillaire. 9-Arrivées de courant pour la mesure de conductibilité électrique. 10-Manomètre différentiel à mercure. 11-Groupe de pompage. 12-Tête de jauge à vide. 13-Echantillon serré entre deux disques de platine.

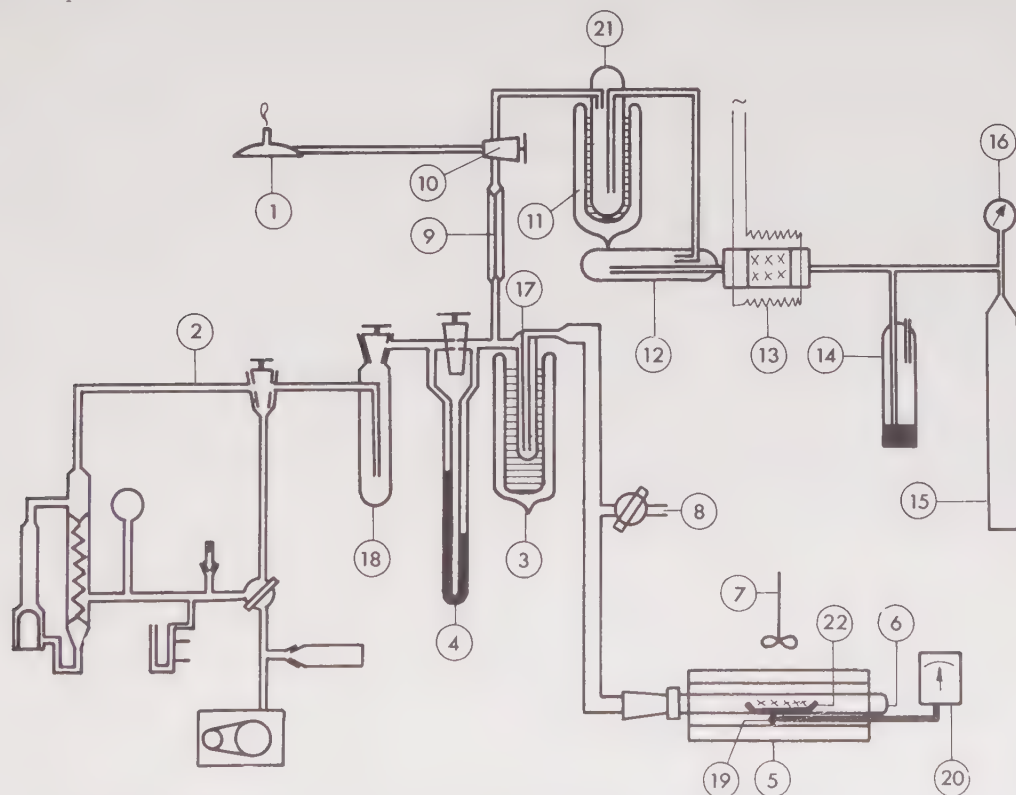


Figure 10 - Montage pour réduction de U_3O_8 par l'hydrogène.

1-Brûleur. 2-Groupe de pompage. 3-11-Vases Dewar à azote liquide. 4-Manomètre différentiel à mercure. 5-Four. 6-Tube en quartz. 7-Ventilateur. 8-Entrée d'air. 9-Tube capillaire. 10-Robinet à trois voies. 12-Piège à P_2O_5 . 13-Four à amiante platinée. 14-Sécurité à mercure. 15-Bouteille d'hydrogène. 16-Manomètre détendeur. 17-18-21-Pièges. 19-Soudure d'un thermocouple chromel-alumel. 20-Régulateur de température. 22-Coupelette en porcelaine contenant l'échantillon.

Marche de l'essai de réduction.

Un échantillon de 500 milligrammes de U_3O_8 , placé dans une coupelle en porcelaine, est introduit dans le tube de silice [6]. On le maintient 12 heures sous vide dynamique à 25°C, puis après isolement du groupe de pompage, on admet l'hydrogène par le capillaire [9]. U_3O_8 est soumis à un traitement thermique de cinq heures à différentes températures. Compte tenu du volume important de l'enceinte réactionnelle, et de la pression initiale d'hydrogène, il est possible de réaliser la réaction en atmosphère confinée, sous pression pratiquement constante. La présence du piège à azote liquide rend négligeable la pression de valeur d'eau. A l'issue du traitement thermique, l'oxyde est refroidi énergiquement et l'hydrogène évacué lorsque l'échantillon est à la température ordinaire. On met alors l'échantillon à l'air.

II - TECHNIQUES D'ETUDE DES PRODUITS OBTENUS

A - Conductibilité électrique.

Le produit obtenu, comprimé en pastilles, est placé dans la cellule de conductibilité décrite précédemment. Il est alors soumis, sous vide, à une montée linéaire de température (200°/heure) jusqu'à 600°C, puis refroidi lentement jusqu'à 25°C. Les variations de conductibilité électrique sont relevées au cours du refroidissement. On s'assure de la reproductibilité du phénomène par plusieurs traitements thermiques. Les pentes des droites $\text{Log } \sigma = f(I/T)$ sont traduites en énergies d'activation E.

B - Détermination de la composition moyenne.

Après la mesure de conductibilité électrique, la pastille d'oxyde est remise à l'air et le rapport O/U (composition moyenne) est déterminé par calcination du produit à l'air pendant douze heures à 850°C. Les faibles quantités de produit sur lesquelles nous opérons (300 mg) ne permettent pas de déterminer la composition par la méthode de Neumann (146) (avec excès de bichromate de potassium) cette technique nécessite au moins 1,5 grammes de produit.

C - Diffraction des rayons X.

Les spectres sont effectués à la température ordinaire sur des produits refroidis énergiquement après traitement de U_3O_8 en atmosphère réductrice et remis à l'air à 25°C.

a) Identification des phases : pour chaque échantillon, nous effectuons un diagramme par la technique de transmission à l'aide d'une chambre à monochromateur de Guinier (technique décrite précédemment).

b) Détermination précise des paramètres par la méthode Debye-Scherrer.

Nous étudions les raies aux grands angles. Le film est disposé dans une chambre de grand diamètre Philips ou Siemens ($2\pi R = 360$ mm), avec montage assymétrique. La radiation utilisée est $\lambda_{Cu K_{\alpha_1}} = 1,54050 \text{ \AA}$.

L'échantillon est placé dans une aiguille creuse, en verre spécial ; une feuille d'aluminium placée contre le film réduit la fluorescence.

La dérivée logarithmique de l'expression de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

est
$$\frac{\partial \lambda}{\lambda} = \frac{\partial d}{d} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial \theta}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial d}{d} = - \frac{\partial \theta}{\tan \theta}$$

pour $\theta = 90^\circ$ $\tan \theta$ devient infini d'où $\frac{\partial d}{d} = 0$.

Nous appliquerons cette technique à l'étude des oxydes cubiques faces centrées. La valeur du paramètre est donnée par l'expression :

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Nous construisons les courbes $a = f(\cos^2 \theta)$ en utilisant les raies aux grands angles, et nous extrapolons pour $\cos^2 \theta = 0$ (méthode de Bradley et Jay (161)).

D - Surface spécifique.

Les surfaces spécifiques sont déterminées par volumétrie, l'adsorbat étant du krypton.

CHAPITRE III

ÉVOLUTION THERMIQUE DU TRIOXYDE D'URANIUM SOUS VIDE

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AUX TECHNIQUES GENERALES

A - Thermogravimétrie - Analyse thermique - Différentielle - Chromatographie de l'oxygène gazeux.

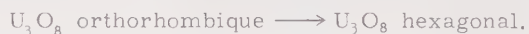
Nous avons représenté sur la figure 11 les courbes obtenues par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle, les deux manipulations ayant été effectuées sur des échantillons comprimés. En ce qui concerne l'analyse thermique différentielle, le montage mis au point pour des échantillons pulvérulents n'a pas donné des courbes reproductibles car la poudre donne lieu à des projections au cours de la décomposition.

Les trois courbes d'analyse thermogravimétrique, représentant la perte de poids en fonction de la température pour trois programmes de température différents, ne diffèrent pas essentiellement, si ce n'est celle en montée de 1°/min. Sur ces trois courbes, nous observons deux paliers situés respectivement à 390 et 500°C.

L'analyse thermique différentielle met en évidence l'existence de six pics les cinq premiers (A, B, C, D, E) sont endothermiques et situés respectivement à 70, 180, 260, 420 et 500°C. Nous pensons que les trois premiers pics correspondent à un départ d'eau d'hydratation, en effet le trioxyde de départ est hydraté et sa formule correspond à $\text{UO}_3 \cdot 1,4 \text{H}_2\text{O}$.

Les pics D et E traduisent la décomposition du trioxyde en U_3O_8 . Il se forme probablement un oxyde intermédiaire car la décomposition semble se produire en deux temps. La courbe de chromatographie de l'oxygène gazeux (figure 12) nous montre que le départ d'oxygène commence non pas à 380-400°C, mais vers 200°C. Le pic endothermique C traduit donc la superposition de deux phénomènes, d'une part le départ d'eau, d'autre part celui d'oxygène. Nous confirmerons le départ d'oxygène à 200°C par mesures de conductibilité électrique. Nous verrons également par étude aux rayons X que l'oxyde intermédiaire formé est $\text{UO}_{2,90}$.

Le pic exothermique F correspond sans doute à la transformation :



B - Surface spécifique.

Nous avons représenté sur la figure 13 les variations de la surface spécifique en fonction de la température de décomposition. Entre 25 et 400°C, les deux courbes obtenues respectivement par gravimétrie et volumétrie sont identiques. Mais au-delà de 400°C, la surface diminue brusquement et les courbes ne se superposent plus. Ce décalage s'explique par le fait que la gravimétrie fait intervenir des corrections qui, pour des surfaces inférieures à 10 m²/g. sont de l'ordre de grandeur de la surface à mesurer. Par contre, la volumétrie avec le krypton comme adsorbat, donne des résultats significatifs jusqu'à 0,01 m²/g. Nous ne tiendrons compte que des valeurs déterminées par cette dernière technique aux températures supérieures à 400°C. La diminution de la surface à partir de cette température peut s'expliquer de la façon suivante :

Le trioxyde se décompose en U_3O_8 entre 200 et 500°C avec perte d'eau d'hydratation, conduisant à un oxyde bien cristallisé, comme en témoignent les études par diffraction des rayons X et par microscopie électronique. Le trioxyde de départ était un solide en grande partie amorphe. La diminution de surface traduit donc à la fois la transformation cristalline et le frittage de U_3O_8 formé. La même diminution de surface a été observée par Margotin et Durand (72) au cours de la réduction du diuranate d'ammonium en U_3O_8 , en passant par le trioxyde.

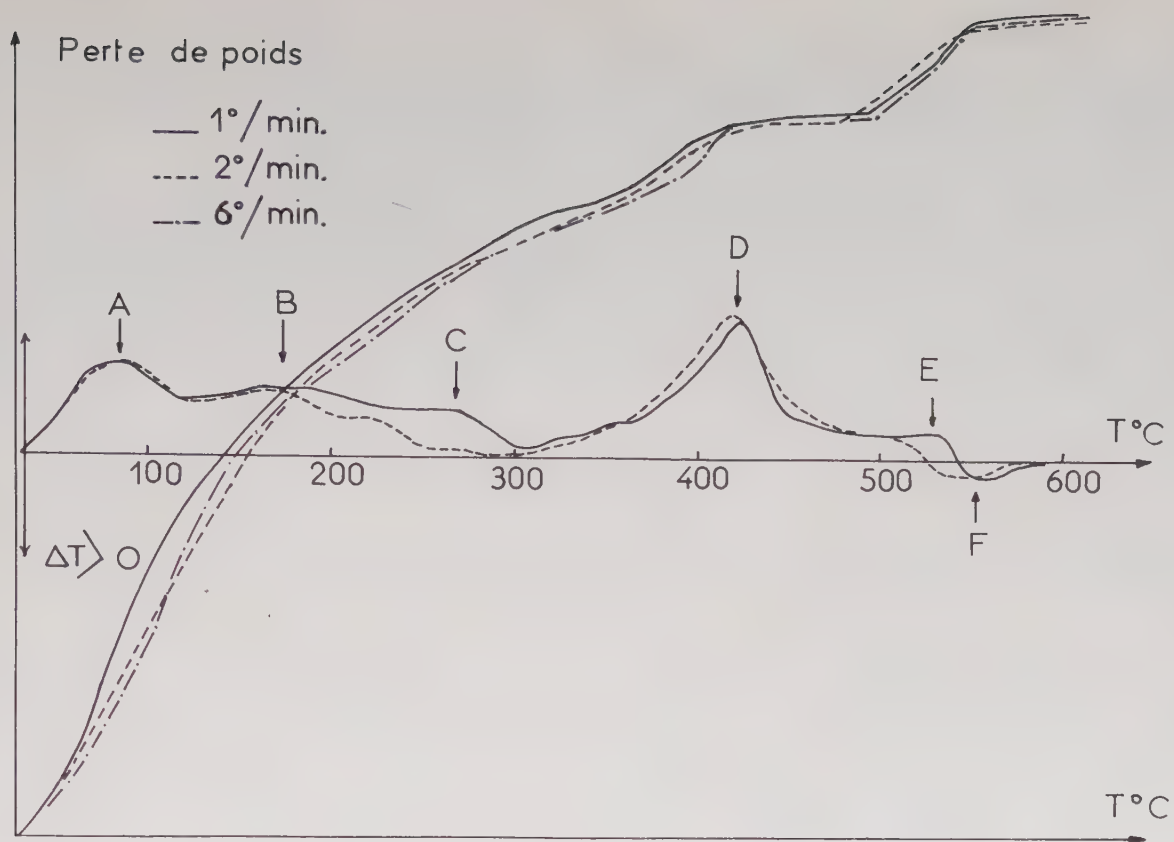


Figure 11 - Etude de l'évolution thermique du trioxyde d'uranium par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.

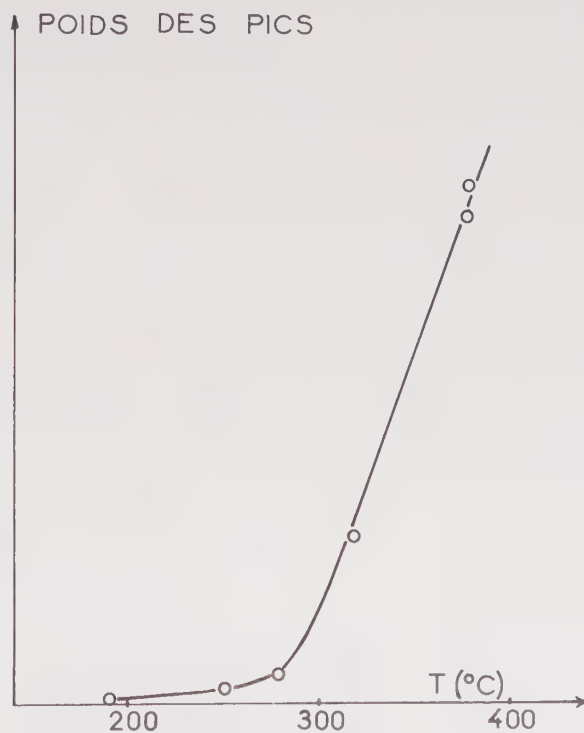


Figure 12 - Etude de l'évolution thermique du trioxyde d'uranium sous vide par chromatographie de l'oxygène gazeux.

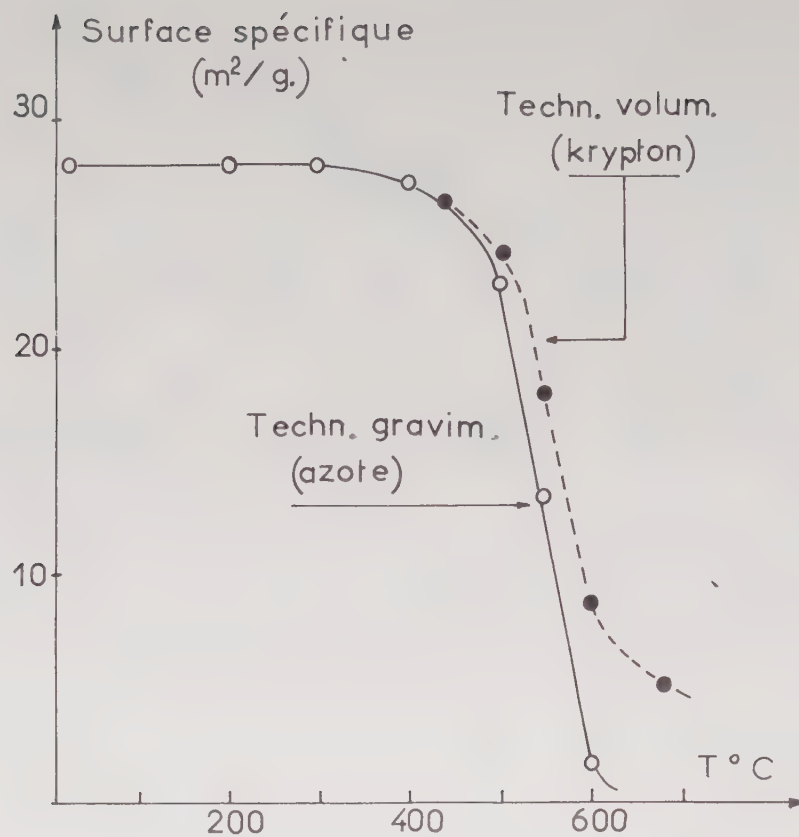


Figure 13 - Variation de la surface spécifique au cours de l'évolution thermique du trioxyde d'uranium sous vide entre 25 et 700°C.

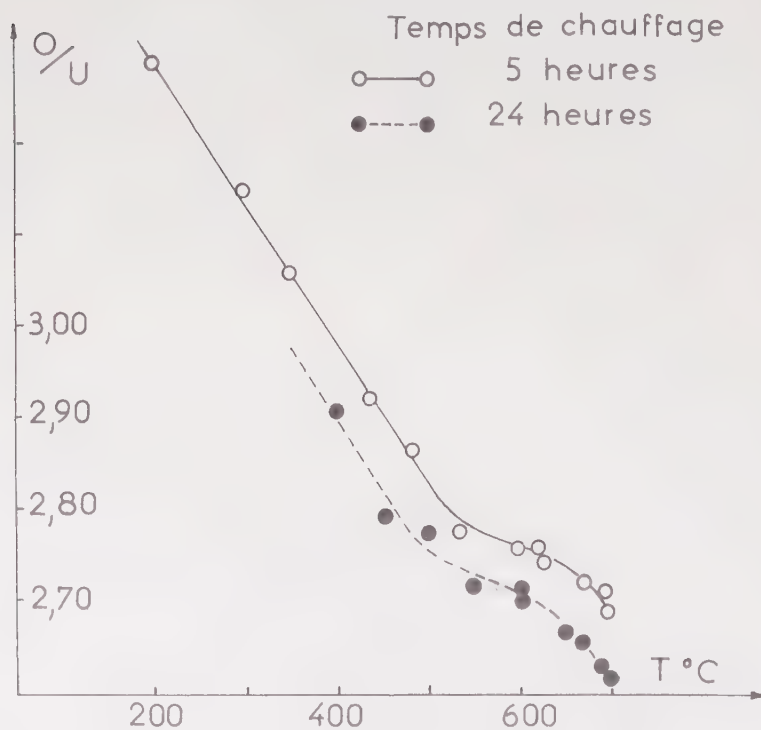


Figure 14 - Variation de la composition au cours de l'évolution thermique du trioxyde d'uranium sous vide.

C - Variation du rapport Oxygène Uranium.

Une détermination du rapport oxygène uranium sur le trioxyde de départ ne donne pas la valeur trois, mais un chiffre supérieur qui permet de représenter le trioxyde par la formule brute



Nous avons représenté sur la figure 14 la variation de la composition en fonction du traitement thermique sous vide entre 200 et 700°C. Bien que la transformation du trioxyde sous vide soit complète à 500-600°C, nous obtenons une valeur du rapport oxygène uranium supérieure à 2,667. Nous pensons que le solide obtenu à ces températures contient une faible proportion d'eau qui diminue lentement au cours d'un traitement thermique prolongé (24 heures). Si nous supposons que le solide obtenu après 24 heures de traitement thermique est $\text{UO}_{2,667}$, nous pouvons attribuer l'écart entre la valeur du rapport oxygène uranium déterminé expérimentalement et la valeur théorique, à l'eau qui est restée adsorbée. Nous obtenons ainsi le pourcentage d'eau que contient le solide.

A 550°C, nous trouvons expérimentalement $\text{O/U} = 2,72$ ce qui correspond à un pourcentage d'eau de $\frac{0,84}{280,75} = 0,30 \%$.

A 600°C, nous trouvons expérimentalement $\text{O/U} = 2,71$ ce qui correspond à un pourcentage d'eau de $\frac{0,69}{280,75} = 0,24 \%$.

La détermination de la quantité d'eau par une technique expérimentale appropriée serait imprécise, étant donné les faibles quantités de produit sur lesquelles nous opérons (300 mg). Il n'est pas improbable qu'un solide de composition $\text{UO}_{2,61}$ obtenu par un traitement thermique de 24 heures à 700°C, contienne encore de faibles quantités d'eau adsorbée. Blum (148) a observé que certains oxydes tels que l'alumine, ne perdent leur eau d'hydratation qu'à 1200°C. Ainsi Al_2O_3 contient encore 0,3 % d'eau à 1050°C, et 0,6 % à 900°C. Mais dans ce cas les déterminations expérimentales sont beaucoup plus précises car l'alumine ne subit pas de transformations quand elle est traitée thermiquement à des températures de l'ordre de 900-1000°C.

D - Diffraction des rayons X.

La diffraction X ne donne du produit de départ qu'un diagramme très flou, l'enregistrement au diffractomètre est pratiquement indéchiffrable, étant donné le pourcentage important de phase amorphe.

Le trioxyde est traité thermiquement sous vide à différentes températures entre 300 et 700°C pendant cinq ou six heures.

a) Etude au diffractomètre.

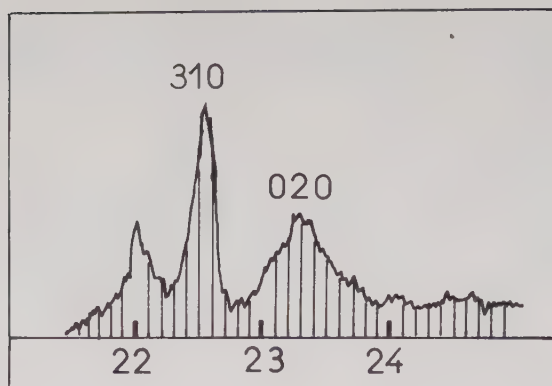
D'après Perio (13) les raies de diffraction de l'oxyde hexagonal U_6O_{17} (ou $\text{UO}_{2,84}$) sauf la raie 001, se dédoublent quand la teneur en oxygène s'écarte de la valeur $\text{O/U} = 2,84$. Le doublet observé est dissymétrique et les intensités relatives de ses composantes sont inversées de part et d'autre de la composition U_6O_{17} . Cette évolution a été utilisée tout récemment par Besson et Coll. (171) pour caractériser les solides obtenus à l'issue de l'oxydation du mononitrure d'uranium par l'oxygène pur.

Nous avons également utilisé la manifestation de ce phénomène, pour mettre en évidence la formation de composés intermédiaires au cours de l'évolution thermique du trioxyde d'uranium sous-vide. Nous avons préparé des échantillons dont les compositions sont situées de part et d'autre de $\text{UO}_{2,84}$. Nous avons représenté sur la figure 15 l'inversion du doublet des raies 310 et 020 observée avec des produits obtenus respectivement à 400 et 500-600°C par décomposition du trioxyde sous vide. Leurs compositions respectives sont $\text{UO}_{2,90}$ et $\text{UO}_{2,67-2,70}$.

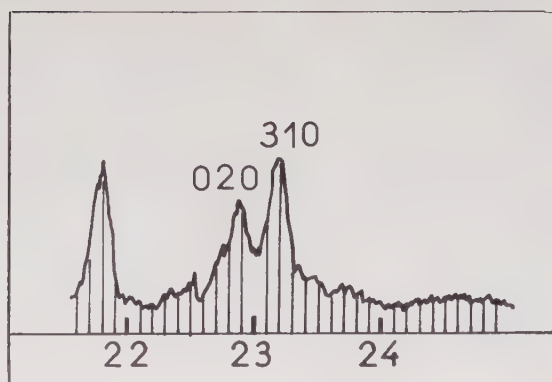
Interprétation théorique du phénomène.

Considérons le plan de base, d'une maille élémentaire hexagonale (figure 16) défini par les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, et $\vec{c}$ ($a = b \neq c$). Nous pouvons définir une maille multiple orthohexagonale par les vecteurs

$$\begin{array}{ll} \vec{A} = 2\vec{a} + \vec{b} & A = a\sqrt{3} = B\sqrt{3} \\ \vec{B} = \vec{b} & B = a \\ \vec{C} = \vec{c} & C = c \end{array}$$



6 heures à 400°C



6 heures à 500-600°C

Figure 15 - Inversion du doublet (310) - (020) de part et d'autre de la composition $\text{UO}_{2,84}$.

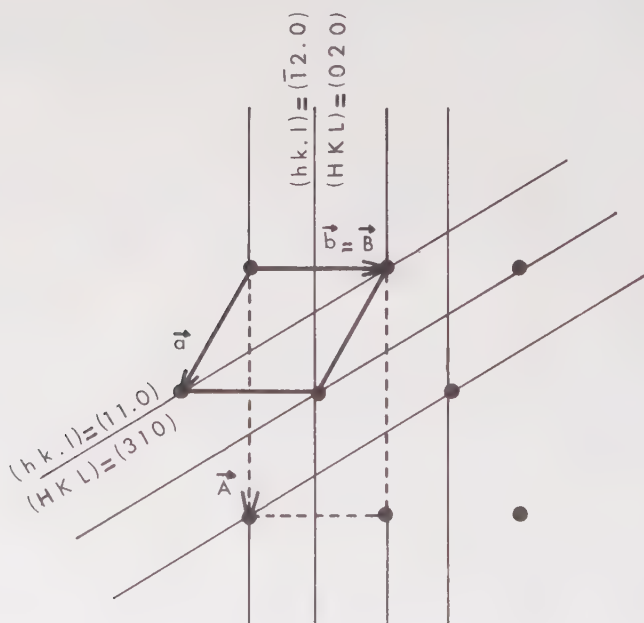


Figure 16 - Traits pleins : Coupe dans un plan de base, de la maille élémentaire hexagonale ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$).
Traits pointillés : Coupe dans un plan de base, de la maille ortho-hexagonale ($\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$).

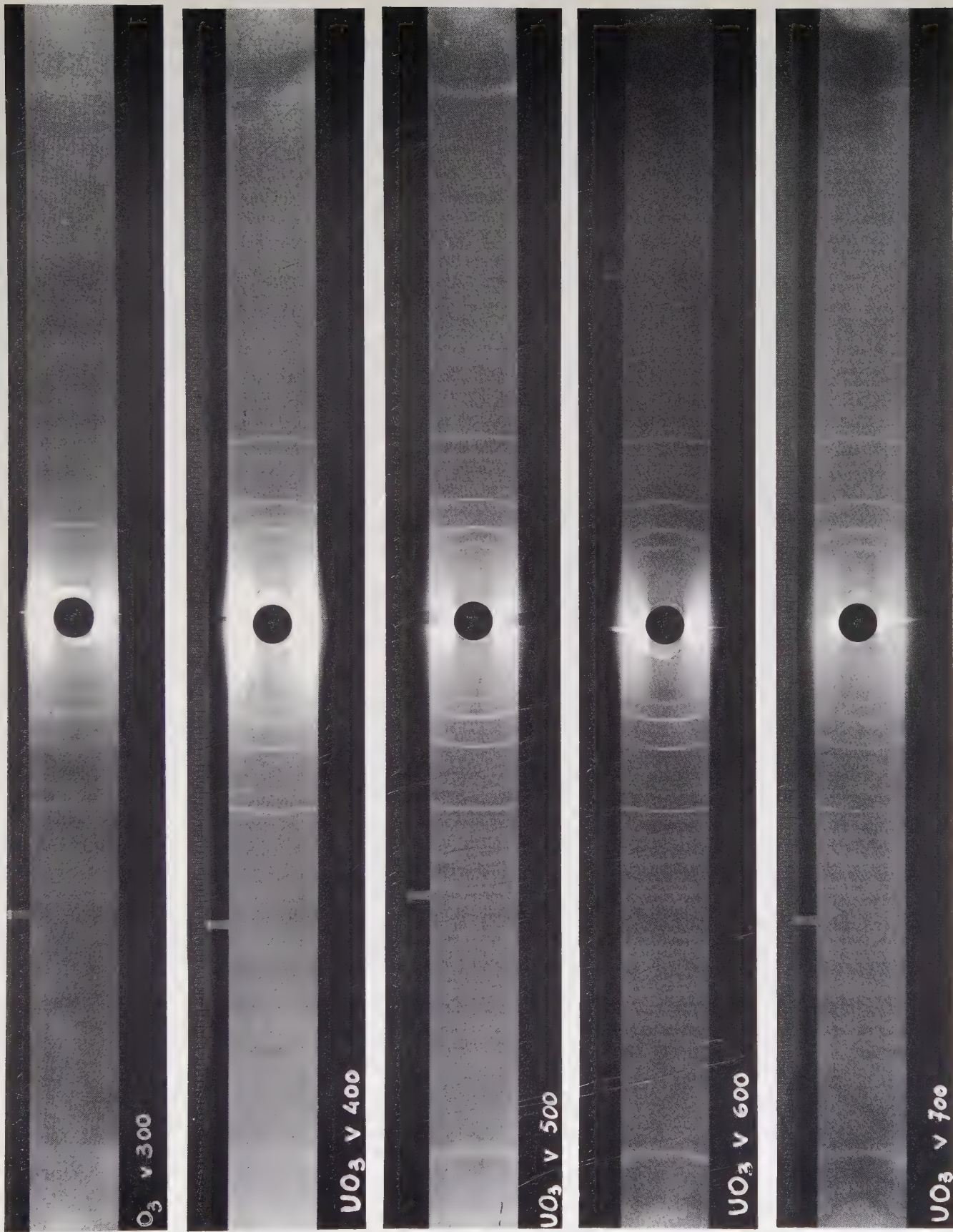


Figure 17

Supposons qu'il se produise une déformation dans le plan de base. Dans ce cas on a $A \neq B\sqrt{3}$ et $C = c$. On passe à un réseau orthorhombique à base centrée. Les indices de MILLER sont :

h, k, l dans la maille hexagonale

$$\text{et} \quad \begin{cases} H = 2h + k \\ K = k \\ L = l \text{ dans la maille orthohexagonale} \end{cases}$$

Considérons par exemple la famille de plans $hkl = (11, 0)$
c'est-à-dire : $HKL = (310)$

La raie 11.0 provient en fait, de la diffraction par les familles de plans : $1\bar{1}20$; $1\bar{2}10$; $\bar{2}110$; $\bar{1}2\bar{1}0$; $2\bar{1}\bar{1}0$; $\bar{1}\bar{1}20$.

On a donc pour valeurs des indices de Miller :

hkl	HKL
11.0	310
$1\bar{2}.0$	$0\bar{2}0$
$\bar{2}1.0$	$\bar{3}00$
$\bar{1}\bar{1}.0$	$\bar{3}\bar{1}0$
$\bar{1}2.0$	020
$2\bar{1}.0$	$3\bar{1}0$

Une déformation dans le plan ($\vec{a}$ $\vec{b}$) produit donc un dédoublement de la raie $(hkl) = (110)$ en deux composantes $(HKL) = (310)$ et $(HKL) = (020)$, correspondant respectivement aux familles de plans $(310 ; \bar{3}10 ; \bar{3}\bar{1}0 ; 3\bar{1}0)$ et $(0\bar{2}0 ; 020)$. Les multiplicités des deux composantes sont dans le rapport deux, ce qui va dans le sens des écarts d'intensités observées expérimentalement. Les positions relatives des deux raies dépendent du sens de déformation de la maille ($A < B\sqrt{3}$ ou $A > B\sqrt{3}$).

Interprétation pratique du phénomène.

L'inversion du doublet correspondant aux raies (310) et (020) de part et d'autre de la composition $UO_{2,84}$, traduit la formation de phases intermédiaires entre UO_3 et U_6O_{17} , entre autre le composé $UO_{2,90}$ qui se forme à 400°C . La formation de $UO_{2,90}$ est liée au caractère amorphe du trioxyde de départ (68,13). Il se forme ensuite U_3O_8 . ($A < B\sqrt{3}$). En effet, un diffractogramme, effectué avec un échantillon de trioxyde décomposé à 500°C sous vide, se superpose exactement avec celui obtenu à partir d'un oxyde de référence dont la composition correspond à U_3O_8 .

b) Etude par la méthode Debye-Scherrer.

Les spectres effectués par la méthode Debye-Scherrer en chambre Baudoin sur les mêmes échantillons traités thermiquement entre 300 et 700°C , mettent en évidence une évolution cristalline caractéristique du solide étudié (figure 17) : les raies sont floues pour des traitements thermiques à basse température (300 - 400°C) ; puis à température plus élevée, elles deviennent plus nettes. Les raies les plus fines sont observées pour des traitements thermiques à 600 - 700°C .

Nous avons représenté sur le tableau 2 les résultats de l'indexation du diagramme correspondant au produit V-700 (décomposition de UO_3 sous vide à 700°C pendant six heures), le diagramme a été effectué en chambre à monochromateur (figure 18). Les valeurs de $\sin^2 \theta$ théoriques sont calculées à partir de l'expression

$$10^5 \cdot \sin^2 \theta = 1306,15 h^2 + 3781,25 k^2 + 3455,8 l^2$$

Si nous comparons les résultats obtenus avec l'indexation de Gronvold (84) nous voyons que l'oxyde U_3O_8 que nous obtenons est orthorhombique. Le spectre en chambre Baudoin quoi que net, ne permet pas de déterminer la position des raies sans faire une erreur de pointé de $2/10^{\text{ème}}$ de millimètre. La précision est supérieure avec le diagramme en chambre à monochromateur. Nous trouvons les valeurs suivantes :

Tableau 2

Indexation du produit de décomposition thermique de UO_3 sous vide à 700°C . Les valeurs de $\sin^2 \theta$ théoriques sont calculées à partir de l'expression :

$$10^5 \sin^2 \theta = 1306,15 h^2 + 3781,25 k^2 + 3455,8 l^2$$

intensité	$10^5 \cdot \sin^2 \theta$ observé	$10^5 \cdot \sin^2 \theta$ calculé	hkl
ff	1 819		
F-	3 457	3 456	001
F	5 076	5 087	110
F-	5 220	5 225	220
fff	6 718		
F-	8 529	8 543	111
m	8 668	8 681	201
fff	10 186		
fff(D)	11 357		
f-	12 266		
m+	13 822	13 823	002
fff?	14 756		
f+	15 125	15 125	020
m+	15 540	15 536	310
m-	18 564	18 581	021
		19 048	202
FF(L)	18 948	18 910	112
		18 992	311
m	20 336	20 350	220
f	20 903	20 898	400
fff	22 053		
fff?	22 681		
f+	23 809	23 806	221
f(D)	24 340	24 354	401
fff	25 268		
f(D)	28 919	28 948	022
m-(D)	29 363	29 357	312
f	31 078	31 102	003
f+(D)	34 156	34 173	222
ff(D)	34 717	34 721	402
ff(D)	35 399	35 337	130
m(D)	36 214	36 189	113
ff(D)	38 742	38 793	131
ff(D)	39 374	39 479	421

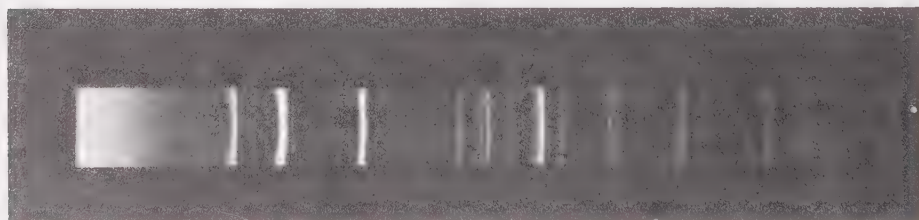
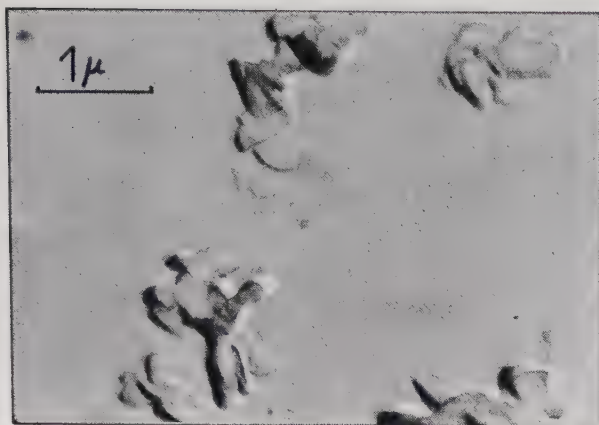
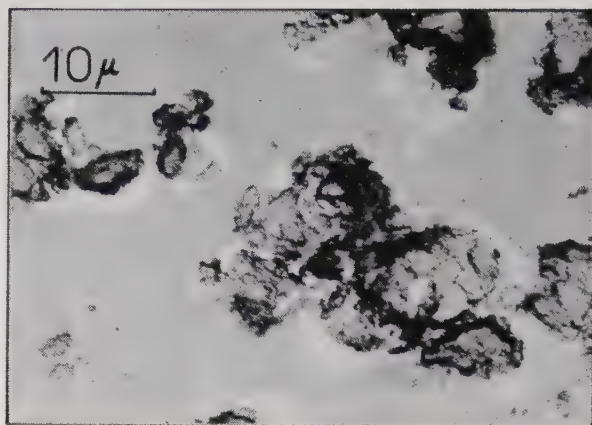


Figure 18 - Décomposition de βUO_3 sous vide à 700°C . Diagramme en chambre à monochromateur, de Guinier $\lambda \text{CuK}_{\alpha_1} = 1,54050 \text{ \AA}$.

EVOLUTION THERMIQUE DE UO_3 SOUS VIDE

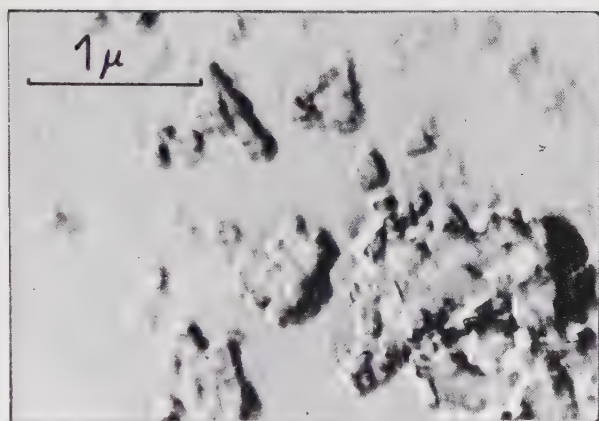


UO_3



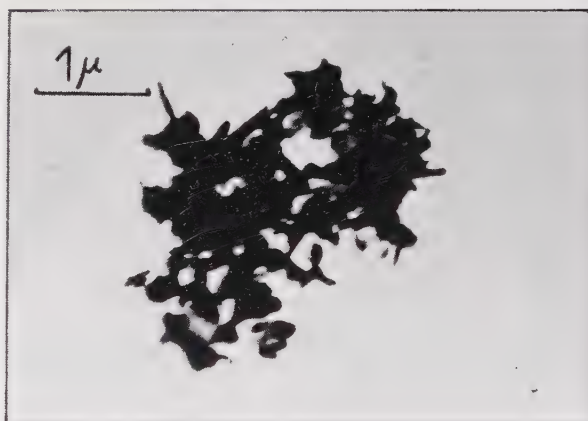
DECOMPOSITION

A 300 °C



DECOMPOSITION

A 500 °C



DECOMPOSITION

A 700 °C

Figure 19 - Evolution thermique du trioxyde d'uranium. Etude par microscopie électronique.

Diagramme en chambre Baudoin :
$$\begin{cases} a = 6,714 \text{ \AA} \\ b = 3,934 \text{ \AA} \pm 0,015 \text{ \AA} \\ c = 4,134 \text{ \AA} \end{cases}$$

Diagramme en chambre à monochromateur :
$$\begin{cases} a = 6,739 \text{ \AA} \\ b = 3,961 \text{ \AA} \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c = 4,143 \text{ \AA} \end{cases}$$

Gronvold (22) avait trouvé que les constantes de réseau des oxydes U_3O_{8-x} variaient avec la composition ; les constantes de réseau de $UO_{2,60}$ et de $UO_{2,633}$ sont sensiblement égales, mais diffèrent de celles des oxydes $UO_{2,65}$ - $UO_{2,667}$. Ces valeurs sont les suivantes :

$UO_{2,633}$	$a = 6,735 \text{ \AA}$	$b = 3,966 \text{ \AA}$	$c = 4,144 \text{ \AA}$
$UO_{2,667}$	$a = 6,720 \text{ \AA}$	$b = 3,983 \text{ \AA}$	$c = 4,146 \text{ \AA}$

Les valeurs des constantes de réseau de U_3O_8 données par différents autres auteurs sont les suivantes :

Zachariasen (83)	$a = 6,70 \text{ \AA}$	$b = 11,94 \text{ \AA}$	$c = 4,14 \text{ \AA}$
Gronvold (84)	$a = 6,703 \text{ \AA}$	$b = 11,91 \text{ \AA}$	$c = 4,136 \text{ \AA}$
Hering et Perio (17)	$a = 6,708 \text{ \AA}$	$b = 11,94 \text{ \AA}$	$c = 4,141 \text{ \AA}$
Milne (164)	$a = 6,69 \text{ \AA}$	$b = 11,79 \text{ \AA}$	$c = 4,14 \text{ \AA}$
Hoekstra et coll. (60)	$a = 6,704 \text{ \AA}$	$b = 11,95 \text{ \AA}$	$c = 4,142 \text{ \AA}$

pour deux molécules d' U_3O_8 par maille.

Pour la phase $UO_{2,60}$:

Rundle (58)	$a = 6,72 \text{ \AA}$	$b = 31,65 \text{ \AA}$	$c = 8,26 \text{ \AA}$
Hoekstra et coll. (60)	$a = 6,738 \text{ \AA}$	$b = 31,70 \text{ \AA}$	$c = 8,269 \text{ \AA}$

pour 32 atomes d'uranium pour la maille élémentaire.

A 700°C on atteint la limite inférieure du domaine d'homogénéité de U_3O_8 , c'est-à-dire les compositions $UO_{2,60}$ - $UO_{2,63}$. Les valeurs de a b c que nous avons déterminé étant très proches de celles données par Gronvold (22) Hoekstra et Coll. (60). Il est dommage que nous n'ayions pas disposé de chambre à haute température pour suivre l'évolution thermique du trioxyde. Nous nous sommes bornés à établir un diagramme Debye-Scherrer sur des échantillons refroidis lentement à 25°C sous vide. Nous observons aux petits angles quelques raies de très faible intensité et très diffuses que nous n'avons pu indexer, leur existence doit s'expliquer par la possibilité d'une maille multiple comme l'ont proposé certains auteurs (163).

E - Etude au microscope électronique.

Les clichés effectués au microscope électronique manifestent une évolution qui commence à $300-400^\circ\text{C}$, à ces températures il se produit des amas compacts qui se dissocient à partir de 500°C (figure 17). Au-dessus de 500°C , nous observons des assemblages cristallins dont la taille moyenne est légèrement inférieure à celle du trioxyde de départ, (0,2 microns).

F - Variation de susceptibilité magnétique.

Sucksmith (141) signale que le trioxyde d'uranium est diamagnétique. D'autres chercheurs ont mis en évidence un faible paramagnétisme indépendant de la température.

Pour Wedekind et Horst (142)	$\chi_{\text{spec.}} = 1,08.10^{-4}$
Meyer (143)	$\chi_{\text{spec.}} = 0,46.10^{-6}$
Tilk et Klim (144)	$\chi_{\text{spec.}} = 0,26.10^{-6}$
	et $\chi_{\text{mol.}} = 74.10^{-6}$

En ce qui concerne le paramagnétisme, $\chi_{\text{mol. corrigé}} = 128.10^{-6}$.



Figure 20 - Variation de la susceptibilité magnétique au cours de l'évolution thermique du trioxyde d'uranium sous vide.

Pour Haraldsen et Backen (145) : $\chi_{\text{Mol. corrigée}} = 157.10^{-6}$.

Simultanément à l'étude de la perte de poids d'un échantillon de trioxyde, nous avons déterminé la variation de la susceptibilité magnétique au cours de l'évolution thermique entre 25 et 650°C . Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 20. Nous tenons compte à chaque instant du poids réel de l'échantillon pour calculer la susceptibilité spécifique.

La susceptibilité de UO_3 est faible : à 100°C , $\chi = 0.60.10^{-6}$ elle augmente légèrement au cours de l'évolution thermique. La courbe présente une cassure entre 480 et 530°C . A 650°C , nous obtenons : $\chi = 2.60.10^{-6}$. Au cours du refroidissement sous vide, nous observons une brusque augmentation de χ entre 400 et 300°C (voir courbe CD de la figure 20). La courbe CD devient alors représentative de tous les traitements thermiques sous vide ultérieurs, tant en montée qu'en descente de température. Par contre, quand nous remettons l'échantillon à l'air à 20°C , la susceptibilité diminue d'abord rapidement jusqu'à la valeur 5.10^{-6} puis se stabilise à $2.2.10^{-6}$ au bout de 24 heures. Des traitements thermiques ultérieurs, l'échantillon ayant été remis sous vide, se traduisent alors de nouveau par une courbe EF située légèrement au-dessus de celle déterminée par Dawson et Lister (111) pour un oxyde de composition $\text{UO}_{2.67}$. La courbe CD est caractéristique du ferromagnétisme, dont les traces de fer (22 ppm) sont responsables.

Les manifestations du ferromagnétisme lors du premier chauffage de l'échantillon s'expliquent par le caractère réducteur de certaines impuretés contenues dans l'oxyde d'uranium initial. Nous pensons qu'il s'agit de traces d'ammonium. Après oxydation à l'air des domaines de fer formés, il n'est plus possible d'obtenir par un chauffage ultérieur du fer métallique.

Compte tenu des très faibles proportions d'oxyde de fer, la courbe de base EF peut être considérée comme représentative du diamagnétisme de l'oxyde U_3O_8 .

II - RESULTATS RELATIFS A L'ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES

A - Quelques aspects théoriques sur la structure électronique des solides.

Ce sont les phénomènes de diffusion qui ont suggéré l'existence d'imperfections dans un réseau cristallin. Le mécanisme le plus simple de déplacement d'un ion dans un solide -l'échange direct de deux atomes voisins sous l'influence de l'agitation thermique- s'avère en fait le moins probable.

a) Défauts de Frenkel (114). Un ion peut quitter sa place normale en créant une lacune, pour aller occuper une position intersticielle (figure 21 a). Une diffusion peut alors avoir lieu, soit par la migration de l'atome intersticiel, soit par le saut successif des atomes normaux vers les lacunes. Ces imperfections sont produites par un mécanisme thermodynamique réversible. Si N est le nombre d'atomes par unité de volume, et si W_f est l'énergie nécessaire pour transporter un atome dans une position intersticielle, la théorie montre que le nombre n de lacunes est égal à :

$$n = N \exp \left(- \frac{W_f}{2 k T} \right)$$

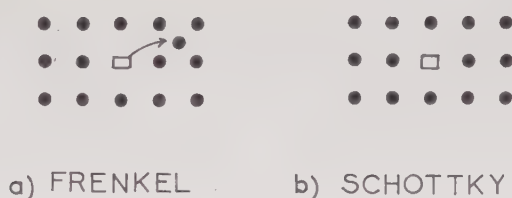


Figure 21 - Défauts de Frenkel et de Schottky.

Le désordre de Frenkel comporte un nombre égal de lacunes et d'ions intersticiels, ces derniers rendent dans certains cas, le mécanisme improbable, en raison des forces de répulsion importantes qui s'exercent sur eux.

b) Défauts de Schottky (115). Schottky a supposé que les concentrations devaient être indépendantes. Par exemple, des ions peuvent migrer à la surface du cristal, en laissant derrière eux des positions inoccupées (figure 21 b).

Si W_s est l'énergie nécessaire pour la formation d'un tel défaut, le nombre n de lacunes devient alors :

$$n = N \exp \left(- \frac{W_s}{k T} \right)$$

Ces deux types de défauts sont en général compétitifs (116), la prédominance appartenant à celui dont l'énergie d'activation est la plus faible. En général, l'apparition de lacunes est suivie par l'augmentation de la conductibilité électrique.

c) Application de ces notions aux oxydes métalliques.

Exemple de l'oxyde U_3O_8 . Cet oxyde est considéré comme un solide à lacunes anioniques. En effet par rapport au trioxyde, il manque un atome d'oxygène sur neuf. Quand UO_3 se transforme en U_3O_8 , les deux électrons de l'ion oxygène qui disparaît sous forme gazeuse, restent dans le réseau. En supposant que l'uranium existe à l'état d'oxydation +6 dans UO_3 , on peut penser que dans le solide U_3O_8 , il se produit des transferts électroniques entre les deux électrons piégés au voisinage de la lacune, et les atomes d'uranium voisins. Ainsi la neutralité de l'ensemble n'est pas détruite, mais les atomes d'uranium voient leur nombre d'oxydation diminuer. On observe effectivement les valences +5 et +6 dans U_3O_8 . Sous l'action d'un champ électrique, il y a possibilité de transfert électronique entre les différents ions uranium de valence différente en présence, et la lacune retrouve ces deux électrons, d'où apparition d'une conductibilité par électrons. On doit être en présence d'un semi-conducteur de type n.

Si ce schéma est exact, nous devrons donc observer les phénomènes suivants :

- Augmentation de la conductibilité électrique au cours de la transformation du trioxyde en oxyde U_3O_8 .
- Mise en évidence de la semi-conductivité de U_3O_8 .
- Possibilité de caractériser ce type de semi-conductivité (type n).

Nous ne rencontrons pas que des oxydes à lacunes anioniques. En effet, certains oxydes tels que l'oxyde de zinc (ZnO) sont des solides à atomes métalliques interstitiels. La semi-conductivité est alors le type p. On rencontre dans les oxydes d'uranium des oxydes comportant des atomes en position interstitielle, mais ce ne sont pas des atomes métalliques (à part certains UO_2 à inclusions d'uranium) mais des atomes d'oxygène. Ainsi, les oxydes UO_{2+x} sont des solides à oxygène interstitiel. Ces oxydes sont des solides ioniques relativement simples, dans lesquels le transfert électronique se produit entre ions uranium de valence quatre et cinq.



Il y a alors conduction par trous chargés positivement (semi-conductivité p). Les études de ces oxydes UO_{2+x} ont été faites en particulier par Aronson, Rulli et Schaner (29). Nagel et Coll. (176) ont introduit la théorie des polarons pour expliquer les propriétés électriques de UO_2 .

B - Techniques expérimentales généralement utilisées dans l'étude des semi-conducteurs.

a) Conductibilité électrique.

Soit n le nombre d'électrons par cm^3 dans un conducteur,

F un champ appliqué qui produit un déplacement des électrons, avec une composante de vitesse u_c .

On a la relation :

$$u_c = - \mu F$$

μ est la mobilité des électrons. La densité de charge électronique

$$\rho = - ne$$

est compensée par la charge positive du réseau. La densité de courant est :

$$I = \rho u_c$$

$$I = en \mu F = \sigma F$$

$$\sigma = 1/\rho = en\mu$$

σ est la conductivité électrique

Pour un semi-conducteur extrinsèque, la conductivité σ est la somme des conductivités partielles σ_p et σ_n dues respectivement aux trous et aux électrons, chacune de ces conductivités étant proportionnelle au nombre de trous et d'électrons, et à leur mobilité respective μ_p et μ_n .

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p)$$

Pour un semi-conducteur intrinsèque, il y a dualité électrons trous donc $n = p$.
Le nombre de porteurs de courant est

$$n = K_1 \exp \left(\frac{-E_o}{2 k T} \right)$$

d'où

$$\sigma = K_2 \exp \left(\frac{-E_o}{2 k T} \right)$$

Une mesure de conductibilité électrique permet d'atteindre la valeur de E_0 . C'est la pente des courbes représentatives de $\text{Log } \sigma = f(I/T)$. En général pour un semi-conducteur, si E est l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, la conductivité s'exprime par :

$$\sigma = K \exp \left(\frac{-E}{2 k T} \right)$$

E est appelé *énergie d'activation*.

$$K = 8,63.10^{-5} \text{ eV/}^\circ\text{K}$$

La valeur de $E/2$ est le produit de la pente des courbes $\text{Log } \sigma = f(I/T)$ par la constante k . Si les courbes sont construites en logarithmes décimaux, cette valeur doit être multipliée par 2,303.

b) Effet Hall.

Si un solide parallélépipédique conducteur ou semi-conducteur est placé dans un champ magnétique, et est parcouru par un courant à angle droit du champ, il apparaît une différence de potentiel orthogonale dV , telle que :

$$dV = k' R \frac{I H}{e}$$

e est l'épaisseur de l'échantillon dans la direction du champ.

I est l'intensité du courant longitudinal.

H est le champ magnétique.

R est appelé coefficient de Hall.

c) Effet Seebeck.

Si entre les extrémités d'un échantillon on crée un gradient de température, il apparaît une différence de potentiel dV telle que :

$$dV = Q dT$$

Q est appelé pouvoir thermoélectrique.

dT est le gradient de température.

La connaissance simultanée du pouvoir thermoélectrique et du coefficient de Hall permet la détermination du nombre, du signe, et de la nature des porteurs de courant. Dans le cas d'un oxyde semi-conducteur, la variation de la conductibilité électrique en fonction de la pression d'oxygène renseigne sur le type de semi-conductivité (n ou p).

La mise en oeuvre de l'effet Hall nécessite des monocristaux, les essais sur des poudres comprimées étant le plus souvent dénués de signification.

C - Résultats.

I - EVOLUTION THERMIQUE DU TRIOXYDE D'URANIUM SOUS VIDE. CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE.

De nombreux travaux font état des propriétés électriques des oxydes d'uranium (3, 94). Les mesures portent le plus souvent sur des oxydes dont la composition est comprise entre UO_2 et U_3O_8 . Les mesures de Willardson, Moody et Goering (46) sont effectuées sur des oxydes ayant subi des traitements thermiques, des recuits et des frittages. Aronson, Rulli et Schaner (29) ont étudié entre 500 et 1100°C la conductibilité et le pouvoir thermo-électrique d'oxydes UO_x , x étant compris entre 2,00 et 2,34. Ces mesures confirment la théorie ionique de la non stoechiométrie du dioxyde UO_2 . Certains auteurs (95, 96, 97, 98) ont souligné l'existence d'une cause d'absorption Debye dans les solides et en particulier dans les oxydes d'uranium : c'est une absorption liée à la non stoechiométrie. Dans le cas de UO_3 , elle ne se présente pas, mais elle apparaît entre les compositions UO_3 et UO_2 , et manifeste l'existence d'états lacunaires.

Les travaux antérieurs portant sur le trioxyde d'uranium sont assez imprécis. Leblanc et Sachse (99) attribuent la conductibilité manifestée entre 350 et 490°C à la formation de produits moins riches en oxygène que le solide de départ. Willardson et coll. (46) considèrent U_3O_8 comme

un semi-conducteur de réduction (type n) avec excès de métal. Après trente heures de chauffage à 400°C, un produit de composition initiale $\text{UO}_{2,90}$ - UO_3 montre une conductibilité constante de $1,4 \cdot 10^{-5} (\text{Ohm.cm})^{-1}$. Des valeurs identiques ont été obtenues par Guillery (100).

Les mesures que nous avons effectuées dans le domaine de température 25-650°C, nous donnent les résultats suivants : (101).

Les faibles conductibilités observées à température ordinaire par Guillery (100) croissent rapidement dès 190°C. Entre 190 et 450°C, la variation de $\text{Log } \sigma$ en fonction de l'inverse de la température absolue est linéaire (droites IJ de la figure 22 correspondant à quatre échantillons différents).



Figure 22 - Variations de la conductibilité électrique au cours de l'évolution thermique du trioxyde d'uranium sous vide.

D'après Jolibois et Bossuet (104) la décomposition de UO_3 en U_3O_8 est totale sous vide à 500°C. Il est possible que l'origine I de la droite de conductibilité corresponde au début de la transformation du trioxyde en U_3O_8 , avec formation intermédiaire d'un composé $\text{UO}_{2,90}$ mis en évidence à pression atmosphérique par Boule et Domine-Berges (65). Une suite continue de composés lacunaires correspondrait à la région linéaire de la droite IJ de conductibilité. Nguyen Hoang Nghi (105) et Michallet (106) ont montré que de tels écarts à la stoechiométrie s'observent dans les composés fluorés de l'uranium.

La conductibilité électrique de U_3O_8 formé s'exprime par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{-E/2 - U}{k T} \right)$$

E étant l'énergie de passage à la bande de conduction des électrons piégés au voisinage de la lacune.

U est l'énergie de diffusion des lacunes.

La pente de la droite IJ donne : $E/2 + U = 0,355 \text{ eV}$.

Pour déterminer U il serait nécessaire de mettre en oeuvre des mesures de coefficient de diffusion de l'oxygène.

La conductibilité observée au cours de la transformation $UO_3 \longrightarrow UO_{2,90} \longrightarrow U_3O_8$ peut s'exprimer par la relation :

$$\sigma = N \exp \left(\frac{-E/2 - U}{k T} \right)$$

avec

$$N = A \exp \left(\frac{-E_0}{k T} \right)$$

E_0 est l'énergie de formation des lacunes. La pente de la droite IJ fournit la somme de trois termes d'énergie : $E_0 + E'/2 + U' = 1,725 \text{ eV}$.

On peut arrêter la transformation au point A (ou au point C) par refroidissement rapide du solide. La droite AB représente la variation de conductibilité du composé intermédiaire A, pour des valeurs croissantes de la température. On en déduit la valeur de $E'/2 + U'$.

On constate qu'à n'importe quelle étape de la transformation les pentes des droites A'B, C'D, ... sont égales à celle de la droite FJ correspondant à U_3O_8 . Tous ces solides, dont la composition est comprise entre I et J peuvent donc être considérés comme une seule et même phase présentant des lacunes d'un seul type en plus ou moins grande quantité.

L'énergie de formation de ces lacunes est de 1,37 eV, c'est-à-dire 31,8 Kilocalories. Cette valeur est légèrement inférieure à celle déterminée récemment par Tkachenko et coll. (137) qui trouvent 1,57 eV soit 38,6 Kcal., et Vlassov et Lebedev (138) qui donnent 37 Kcal. La valeur que nous avons déterminée est plus proche de celle trouvée par Mixter (136) : 32,4 Kcal.

Remarque.

Nous n'avons pas tenu compte de la correction de densité préconisée par Russel (107).

Si σ_m est la conductibilité mesurée

σ_c est la conductibilité corrigée

p la fraction de volume de pores calculée à partir du rapport de la densité de l'échantillon et de sa densité théorique, c'est-à-dire $p = d/d_{th}$.

On a la relation :

$$\sigma_c = \left(1 + \frac{p}{1 - p^{2/3}} \right) \sigma_m$$

Cette expression est intéressante si nous voulons déterminer la conductibilité vraie de l'échantillon. En fait ce qui nous intéresse est la variation de la conductibilité en fonction de la température, le fait d'opérer avec des comprimés ne change pas l'allure du phénomène, mais ne permet pas de connaître la valeur exacte de σ . Les courbes $\text{Log } \sigma_c = f(I/T)$ et $\text{Log } \sigma_m = f(I/T)$ sont des courbes parallèles.

II - CARACTERES CINETIQUES DE LA TRANSFORMATION DU TRIOXYDE EN U_3O_8 .

Si, à un instant donné, nous maintenons la température constante au cours de l'évolution thermique du trioxyde d'uranium sous vide, nous observons une augmentation de la conductibilité électrique en fonction du temps. La conductibilité devient constante au bout de 24 heures. Nous avons effectué nos essais entre 400 et 700°C. La figure 23 donne l'aspect des courbes obtenues.

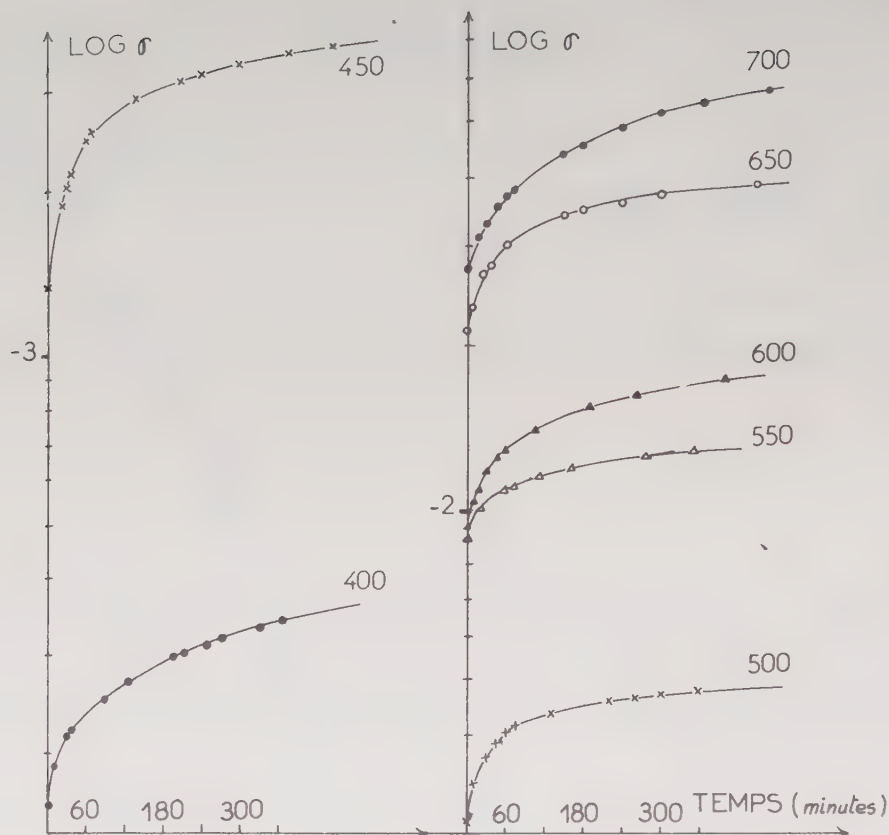


Figure 23 - Variations isothermes de la conductibilité électrique, au cours de l'évolution thermique de UO_3 sous vide.

Analysons les transformations susceptibles de se produire quand on chauffe le trioxyde sous vide entre 25 et 700°C.

- entre 200 et 500°C, la transformation principale consiste en un départ d'oxygène qui conduit à l'oxyde U_3O_8 .

- entre 25 et 300°C, le trioxyde se déshydrate, mais incomplètement car l'oxyde U_3O_8 obtenu à 500°C contient encore de l'eau d'hydratation.

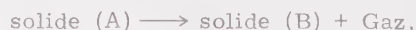
- entre 500 et 700°C U_3O_8 continue à perdre de l'oxygène lentement, il y a apparition d'un nombre croissant de lacunes dans le solide (59). La composition après 24 heures de traitement thermique à 700°C est $\text{UO}_{2,61}$.

D'après la loi de Friederich-Mayer (154), cet oxyde U_3O_8 , dont le métal est un état de valence élevé (U^{5+} et U^{6+}) se fritte d'autant plus facilement que l'atmosphère environnante contient moins d'oxygène. La décomposition étant effectuée sous vide, le début de frittage se situe vers 600°C, comme l'ont montré Harrington et Ruehle (134).

- entre 250 et 500°C, il se produit une transformation de U_3O_8 orthorhombique en U_3O_8 hexagonal.

- à partir de 300°C, le solide subit une évolution cristalline, que nous avons mis en évidence par diffraction des rayons X et microscopie électronique.

Nous ne sommes donc pas en présence d'une transformation simple du type



mais devant une évolution complexe du point de vue chimique (perte d'oxygène et d'eau) et du point de vue physique (changement de l'état cristallin, frittage). Les transformations sont plus ou moins

concurrentes suivant la température. Il est donc difficile de traduire en termes de cinétique chimique la décomposition du trioxyde. Cela nécessiterait un solide de départ non hydraté, qui ne subirait que la seule transformation en oxyde U_3O_8 . Nous pouvons simplement constater que la décomposition doit être totale au bout de cinq heures environ, et que l'augmentation de la conductibilité après cinq heures traduit le comportement physique de l'échantillon (frittage).

III - CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE DE U_3O_8 .

Nous avons étudié sous vide (10^{-2} pascal) la variation de la conductibilité électrique entre 25 et 700°C, de deux échantillons différents de U_3O_8 . Le premier, ou $[U_3O_8]_1$ provient de la calcination à l'air pendant plusieurs heures, de diuranate d'ammonium. Le second, ou $[U_3O_8]_2$ est obtenu par décomposition de trioxyde, sous vide, pendant cinq heures à 650°C.

Les courbes représentatives de $\text{Log } \sigma = f(I/T)$ manifestent une discontinuité à 450°C. L'énergie d'activation est plus importante au-dessus de la température de transition. Nous obtenons les valeurs suivantes :

$$E = 0,71 \text{ eV} \quad \text{à} \quad T < 450^\circ\text{C}$$

$$E = 1,28 \text{ eV} \quad \text{à} \quad T > 450^\circ\text{C}$$

Les courbes sont légèrement décalées l'une par rapport à l'autre (figure 24), ce qui explique par l'origine différente des deux produits.

Parallèlement nous avons construit les courbes $\text{Log } \sigma = f(I/T)$ relatives au refroidissement lent des solides obtenus à l'issue de la décomposition du trioxyde sous vide entre 400 et 700°C, le traitement thermique ayant duré 24 heures (figure 25). Nous observons une discontinuité vers 500°C. Les énergies d'activation calculées à partir des pentes des droites de conductibilité, ont des valeurs différentes de celles obtenues avec les échantillons n'ayant pas subi de traitement thermique prolongé. Nous trouvons :

$$E = 0,60 \text{ eV} \quad \text{à} \quad T < 500^\circ\text{C}$$

$$E = 1,52 \text{ eV} \quad \text{à} \quad T > 500^\circ\text{C}.$$

Interprétation et discussion des résultats.

Georges et Karkhanavala (139) ont étudié récemment les variations de la conductibilité électrique de αU_3O_8 . Ils ont observé une transition à 450°C, mais leurs mesures sont effectuées à la pression atmosphérique. Ils ont trouvé les énergies d'activation suivantes :

$$E = 0,64 \pm 0,03 \text{ eV} \quad \text{à} \quad T < 450^\circ\text{C}$$

$$E = 1,10 \pm 0,02 \text{ eV} \quad \text{à} \quad T > 450^\circ\text{C}$$

Leblanc et Sachse (99, 147) avaient trouvé précédemment 1,09 eV pour U_3O_8 .

Georges et Karkhanavala n'observent pas de discontinuité pour des pressions partielles d'oxygène faibles. Les auteurs attribuent la discontinuité observée à la transformation du deuxième ordre suggérée par Hoekstra et Coll. (60) entre U_3O_8 orthorhombique et $1'U_3O_8$ hexagonal. La température à laquelle se produit la transformation semble être fonction de la teneur en oxygène : en effet, Notz et coll. (124) observent cette transition à 250°C pour un oxyde de composition U_3O_8 stoechiométrique. Par contre Hoekstra et Coll. (60) et Siegel (85) la situent à 365-400°C. D'après Notz et coll. (124) une légère perte d'oxygène favoriserait la structure orthorhombique. La transition, n'étant pas détectable par l'analyse thermique différentielle est probablement du second ordre.

Si nous comparons nos résultats à ceux obtenus par Georges et Karkhanavala, nous faisons les constatations suivantes :

a) La température de transition est fonction du traitement thermique qu'à subi l'échantillon sous vide.

b) La transition ne se produit pas seulement à la pression atmosphérique, mais sous de très faibles pressions d'oxygène.

c) Les valeurs des énergies d'activation que nous avons déterminées expérimentalement, dépendent du traitement thermique.

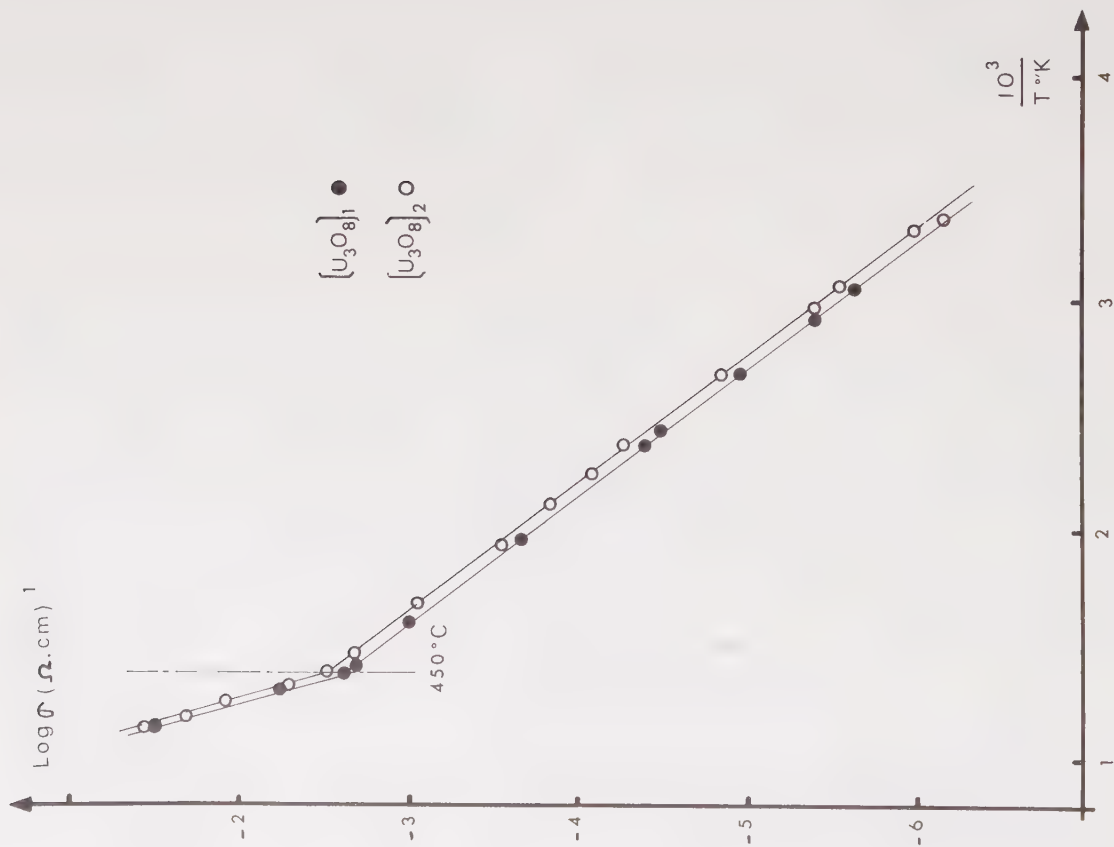


Figure 24 - Conductibilité électrique de U_3O_8 .

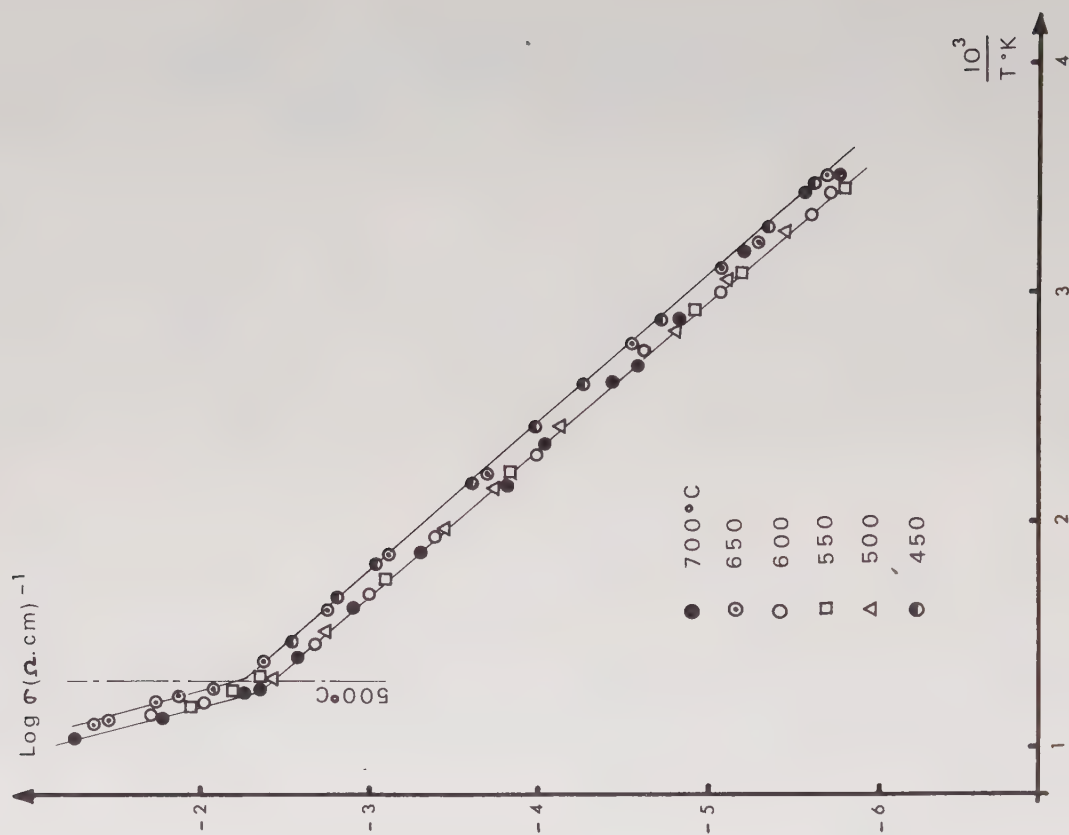


Figure 25 - Conductibilité électrique de U_3O_8 ayant subi un traitement thermique de 24 heures.

Si nous considérons l'oxyde U_3O_8 et les solides dont la composition est comprise entre $UO_{2,667}$ et $UO_{2,60}$, comme des composés aux lacunes anioniques, hypothèse admise par Zachariasen (149, 150) et Gronvold (84) mais réfutée par Andresen (112), nous pouvons expliquer l'augmentation de l'énergie d'activation au-dessus de la température de transition de la façon suivante : il faut tenir compte d'une éventuelle participation des lacunes au mécanisme de conduction. Si les lacunes doivent s'ordonner à la température ordinaire, dans un solide ionique, nous pouvons supposer qu'il y a rupture de cet ordre par élévation de la température et l'agitation thermique. Cela introduit un terme supplémentaire dans la valeur de l'énergie d'activation, qui peut alors prendre la forme :

$$E/2 + U$$

U traduisant l'énergie de diffusion des lacunes.

Le fait d'observer une valeur supérieure des énergies d'activation pour des échantillons ayant subi un traitement thermique prolongé, est en accord avec la possibilité de frittage des solides étudiés.

Il est évident là encore, que les mesures de conductibilité électrique ne sont pas suffisantes pour connaître le mécanisme exact de conduction. La connaissance de l'énergie de diffusion des lacunes nécessite des déterminations de coefficients de diffusion de l'oxygène.

IV - VARIATION DE LA CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE DE U_3O_8 EN FONCTION DE LA PRESSION D'OXYGENE ENTRE 100 et 700°C.

D'après Wagner (108) la conductibilité électrique d'un oxyde est fonction de la pression d'oxygène suivant une expression de la forme :

$$\sigma = k(P_{O_2})^\alpha$$

α est un coefficient positif ou négatif suivant que l'oxyde est un semi-conducteur du type p ou du type n.

Nous avons fait nos essais sur les deux oxydes d'origine différente $[U_3O_8]_1$ et $[U_3O_8]_2$ dont nous avons parlé au paragraphe précédent. Les échantillons sont comprimés sous pression de 2 T/cm². Le montage expérimental est représenté sur la figure 9.

Nous chauffons l'oxyde sous vide à une certaine température T (100°C, 200°C, ... 700°C) et nous attendons dans chaque cas que la conductibilité devienne constante. Quand nous introduisons l'oxygène, la conductibilité varie d'abord assez rapidement, pour se stabiliser au bout de 60 à 90 minutes, ceci pour des pressions d'oxygène supérieures à $1,3.10^3$ pascal, et des températures supérieures à 200°C. Nous construisons les courbes $\text{Log } \sigma = f(P_{O_2})$ (figure 26). Nous en tirons les conclusions suivantes :

a) Les oxydes U_3O_8 étudiés sont des semi-conducteur du type n car le coefficient α de l'expression de Wagner est négatif. Nous savions déjà que U_3O_8 était un semi-conducteur à lacunes anioniques (3).

b) C'est entre 300 et 600°C que nous observons la plus forte variation de conductibilité suivant une loi de la forme :

$$\text{Log } \sigma = - \frac{1}{m} \text{Log } P_{O_2}$$

Le tableau 3 représente les valeurs de m pour $P_{O_2} > 1,3.10^3$ pascal.

Tableau 3

T°C Oxyde	100	200	300	350	400	450	500	600	700
U_3O_8	60	15,5	4,3	4,40	4,35	4,68	5,70	5,80	8,15
U_3O_8	58	15	4,6	4,70	4,70	4,65	5,75	5,80	8,10

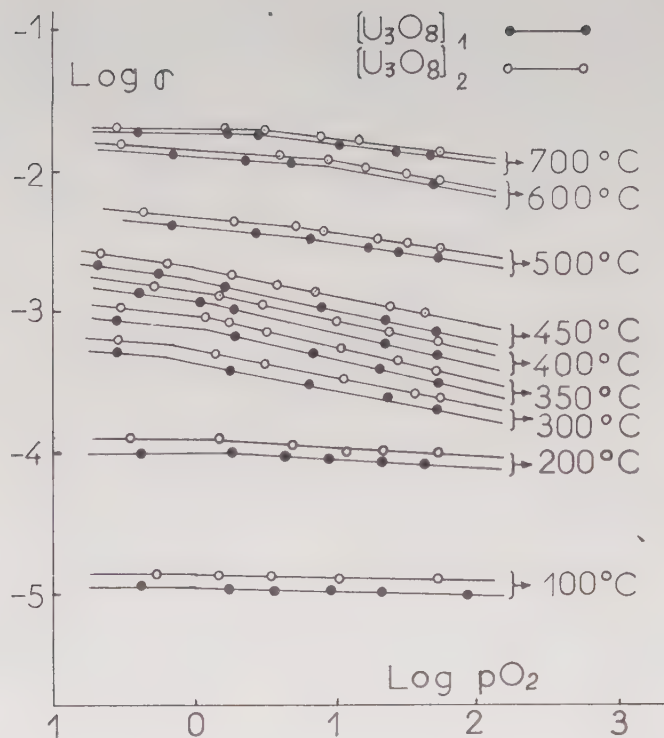
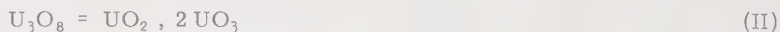
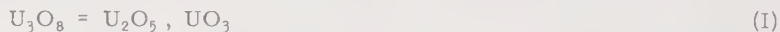


Figure 26 - Variation de la conductibilité électrique de U_3O_8 en fonction de la pression d'oxygène.

C'est donc entre 300 et 600°C que U_3O_8 reprend le plus facilement de l'oxygène, ce qui corrobore les travaux antérieurs de Boule, Jouy et Domine-Berges (109), Lebeau (110) Biltz et Muller (2) sur la reconversion de U_3O_8 en UO_3 .

Etant donné l'origine différente des deux oxydes, les courbes sont légèrement décalées l'une par rapport à l'autre.

c) On peut représenter U_3O_8 sous deux formes :



D'après Dawson et Lister (III) le moment magnétique de U_3O_8 serait en accord avec la forme (I).

La décomposition du trioxyde en U_3O_8 peut s'écrire :



ou sous forme ionique :



Le départ d'oxygène crée une lacune anionique. La conductibilité électrique est due à un transfert électronique entre les différents ions uranium en présence, comme c'est le cas pour les oxydes non stoechiométriques de la forme UO_{2+x} (29). Les charges se redistribuent entre les différents ions uranium et chaque lacune d'oxygène peut être considérée comme deux électrons piégés.

Quand on chauffe U_3O_8 et que l'on introduit de l'oxygène gazeux, les électrons piégés disparaissent suivant des réactions de la forme :



Ces deux réactions se résument par :



La disparition d'électrons, quand la pression d'oxygène augmente, se manifeste par une diminution de la conductibilité électrique.

Si nous ne tenons pas compte de l'existence de lacunes anioniques dans le solide, comme l'a montré Andresen (112) par diffraction de neutrons, nous pouvons écrire la constante d'équilibre de la réaction (A) :

$$K = [e^-]^2 (P_{O_2})^{1/2}$$

Or la concentration en électrons est égale au nombre de porteurs de courant dans le solide, par unité de volume :

$$[e^-] = n$$

$$K = n^2 (P_{O_2})^{1/2}$$

donc

$$n^2 = K' (P_{O_2})^{-1/2}$$

Pour une température donnée, σ est proportionnelle à n , donc :

$$\sigma = K'' (P_{O_2})^{-1/4}$$

La pente de la droite représentant la variation de $\log \sigma$ en fonction de $\log (P_{O_2})$ doit être égale à $-1/4$. Effectivement, nous observons des valeurs très proches de $-1/4$ entre 300, et 500°C.

Si nous tenons compte de l'existence des lacunes anioniques ce qui revient à rendre compte de la non stoechiométrie de l'oxyde U_3O_8 (151, 152, 153), nous devons faire intervenir la concentration des lacunes dans la relation d'équilibre entre l'oxygène et le solide :



$\square$ représente une lacune.

En appliquant la loi d'action de masse à cette relation, et en assimilant les concentrations aux activités, la constante d'équilibre devient :

$$K = [e^-]^2 [\square] (P_{O_2})^{1/2}$$

L'ensemble étant électriquement neutre, nous avons .

$$[e^-] = 2 [\square]$$

d'où

$$K = 1/2 [e^-]^3 (P_{O_2})^{1/2}$$

Or comme précédemment, $[e^-] = n$
et σ est proportionnelle à n

donc

$$\sigma = K' (P_{O_2})^{-1/6}$$

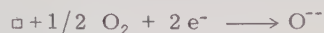
Entre 500 et 600°C, nos valeurs expérimentales de m sont voisines de 6, nous pouvons donc penser que dans ce domaine de température les lacunes interviennent dans le mécanisme de recombinaison de l'oxygène avec le solide U_3O_8 .

En définitive, nous pouvons envisager deux processus d'action de l'oxygène gazeux sur U_3O_8 suivant la température :

a) Entre 300 et 500°C, la recombinaison de l'oxygène avec le solide U_3O_8 ne fait pas intervenir les lacunes. Nous pouvons donc l'écrire sous la forme :



b) A partir de 500°C, et jusqu'à 600°C, les lacunes qui diffusent dans le solide interviennent dans le mécanisme de recombinaison de l'oxygène avec U_3O_8 qui peut alors s'écrire sous la forme :



Mais cette action de l'oxygène est limitée aux températures de 500-600°C ; car à partir de 700-800°C, c'est la forme U_3O_8 qui est stable à la pression atmosphérique.

Cette étude ne permet pas de savoir si U_3O_8 possède la structure (I) ou la structure (II), les mécanismes d'action de l'oxygène gazeux étant les mêmes dans les deux cas. Cependant, des études récentes (112, 113) mettent en évidence la présence de deux ions U^{5+} pour un ion U^{6+} dans le solide U_3O_8 . Il semble donc logique de penser que le transfert électronique se produit entre des ions U^{5+} et U^{6+} .

En conclusion, l'étude des propriétés électriques, limitée à des mesures de conductibilité, nous a permis de mettre en évidence la formation de lacunes anioniques au cours de l'évolution thermique du trioxyde d'uranium sous vide, entre 25 et 700°C. L'énergie de formation de ces lacunes a pu être calculée expérimentalement (1,37 eV). L'oxyde U_3O_8 est un semi-conducteur du type n et sa conductibilité électrique présente un changement entre 450 et 500°C, ce qui correspond à la transition de la forme orthorhombique de l' α U_3O_8 en forme hexagonale.

Ne disposant pas de monocristaux, il ne nous a pas été possible de déterminer le coefficient de Hall des solides étudiés.

CHAPITRE IV

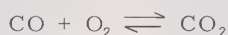
ÉTUDES DES PHASES OBTENUES A L'ISSUE DE LA RÉDUCTION DE U_3O_8 PAR L'HYDROGÈNE

I - GENERALITES SUR LA REDUCTION DES OXYDES D'URANIUM

Galkin (119) a réuni les données thermodynamiques permettant de prévoir le comportement des oxydes d'uranium en présence de certains réducteurs tels que l'hydrogène, l'ammoniac, et l'oxyde de carbone. Le calcul du potentiel isobaro-isothermique est effectué à partir de l'expression :

$$\Delta Z_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT$$

La grandeur Z_T est rapportée à un atome gramme d'uranium. Le tableau 4 donne les valeurs de ΔZ_T pour différentes températures et différents réducteurs gazeux (H_2 , CO , NH_3). Les calculs montrent que le trioxyde d'uranium est réduit plus facilement que U_3O_8 . La comparaison des capacités de réduction de l'ammoniac, de l'hydrogène, et de l'oxyde de carbone, permet de constater que la grandeur Z_T est maximum pour l'ammoniac. Le pouvoir réducteur de l'oxyde de carbone diminue lorsque la température augmente, ce qui s'explique par le déplacement de l'équilibre :

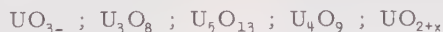


Cependant dans l'intervalle de température 373-1173°K, le pouvoir réducteur de l'oxyde de carbone reste supérieur à celui de l'hydrogène.

Il semble donc possible, en réduisant U_3O_8 par l'hydrogène à des pressions modérées ($P_{H_2} < 650.10^2$ pascal par exemple) et dans un domaine de température approprié ($400 \leq T \leq 900^\circ C$) d'obtenir une série de phases intermédiaires entre les compositions U_3O_8 et UO_2 .

Les mécanismes ne sont pas les mêmes suivant que l'on réduit le trioxyde, ou U_3O_8 . La surface spécifique du réactif de départ joue un rôle important (125, 126). La réduction de UO_3 conduit d'abord à une phase intermédiaire $UO_{2,60}$, stable dans le domaine de composition $UO_{2,56} - UO_{2,65}$, qui se transforme ensuite en UO_2 . La réduction de U_3O_8 (120) ne passe pas par la phase $UO_{2,60}$ mais elle est indépendante des conditions de décomposition du trioxyde, si U_3O_8 a été formé à partir de UO_3 .

En partant de UO_3 , Sato (113) obtient les phases intermédiaires suivantes :



"L'oxydo-réduction cyclique" de U_3O_8 entre 300 et 500°C a conduit Bessonov et Vlassov (121) à identifier les composés suivants :



La réduction de U_3O_8 en UO_2 stoechiométrique ne s'effectue pas avant 1000°C (3 p. 306) et même 1300°C dans l'hydrogène très pur (132). Huntington et Burkhard (124) obtiennent des phases de composition $UO_{2,12} - UO_{2,14}$ entre 600 et 700°C.

Nous avons préparé une série de phases dont la composition est comprise entre $UO_{2,60}$ et $UO_{2,04}$. Les propriétés de ces solides ont été étudiées à l'aide des techniques expérimentales suivantes :

- Microscopie électronique.

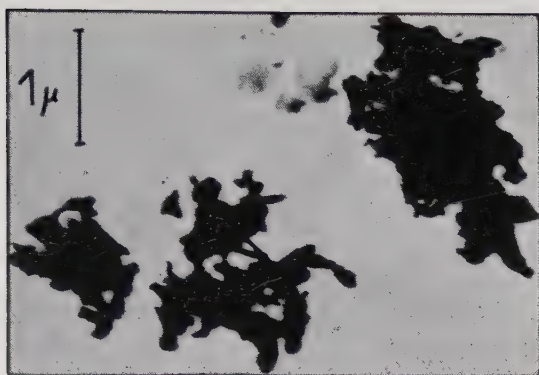
Tableau 4

Valeurs du potentiel isobaro-isothermique des réactions de réduction des oxydes d'uranium

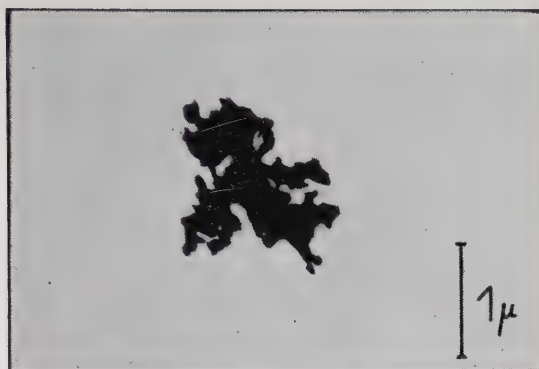
Réactions	Equation de Z_T	Température en °K									
		373	473	573	673	773	873	973	1 073	1 173	
$UO_3 + H_2 \longrightarrow UO_2 + H_2O$	$-25\,646 - 22,39\,T - 1,69.10^{-3}\,T^2 + 0,492.10^5\,T^{-1} + 0,143.10^{-6}\,T^3 + 2,77\,T \log T$	-28 003	-28 428	-28 838	-29 255	-29 589	-29 950	-30 301*	-30 664*	-30 999*	
$UO_3 + CO \longrightarrow UO_2 + CO_2$	$-34\,840 - 21,39\,T + 4,368.10^{-3}\,T^2 + 0,492.10^5\,T^{-1} + 0,558.10^{-6}\,T^3 + 3,1\,T \log T$	-35 204	-34 787	-34 140	-33 430	-32 540	-31 431	-30 198*	-28 820*	-27 282*	
$UO_3 + 2/3\,NH_3 \longrightarrow UO_2 + 1/3\,N_2 + H_2O$	$-19\,479 - 12,234\,T + 0,485.10^{-3}\,T^2 + 0,492.10^5\,T^{-1} + 0,027.10^{-6}\,T^3 - 1,776\,T \log T$	-27 763	-30 224	-32 700	-35 194	-37 681	-40 216	-42 747*	-45 263*	-47 798*	
$1/3\,U_3O_8 + 2/3\,H_2 \longrightarrow UO_2 + 2/3\,H_2O$	$-16\,399 - 13,38\,T - 0,69.10^{-3}\,T^2 + 0,16.10^5\,T^{-1} + 0,1.10^{-6}\,T^3 + 2,39\,T \log T$	-16 161	-15 877	-15 550	-15 189	-14 826	-14 391	-13 963	-13 466	-12 917	
$1/3\,U_3O_8 + 2/3\,CO \longrightarrow UO_2 + 2/3\,CO_2$	$-22\,097 - 12,47\,T - 2,47.10^{-3}\,T^2 + 0,162.10^5\,T^{-1} + 0,372.10^{-6}\,T^3 + 2,61\,T \log T$	-21 273	-20 873	-20 460	-20 032	-19 627	-19 170	-18 735	-18 307	-17 874	
$1/3\,U_3O_8 + 4/9\,NH_3 \longrightarrow UO_2 + 2/3\,H_2O + 2/9\,N_2$	$-11\,344 - 10,23\,T + 0,77.10^{-3}\,T^2 + 0,162.10^5\,T^{-1} + 0,01.10^{-6}\,T^3 - 0,64\,T \log T$	-16 418	-17 830	-19 234	-20 430	-22 008	-23 387	-24 746	-26 085	-27 415	

*Valeurs obtenues par extrapolation.

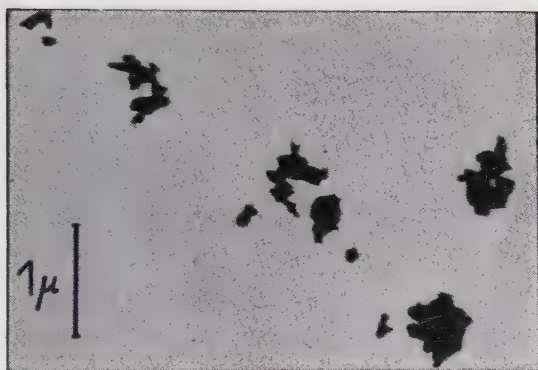
REDUCTION DE U_3O_8 PAR L'HYDROGENE



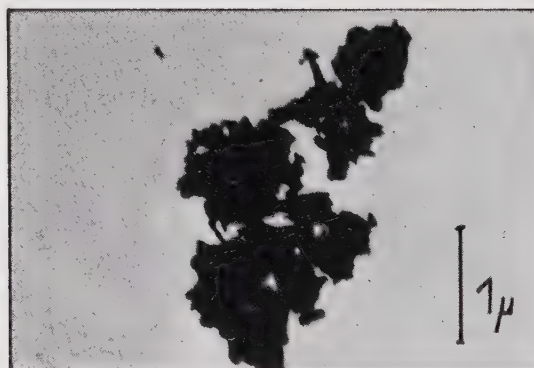
$\text{UO}_{2,43}$



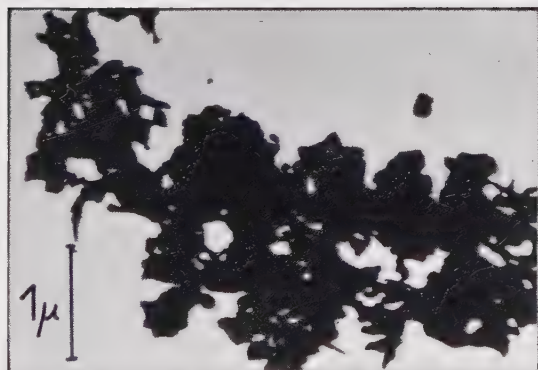
$\text{UO}_{2,29}$



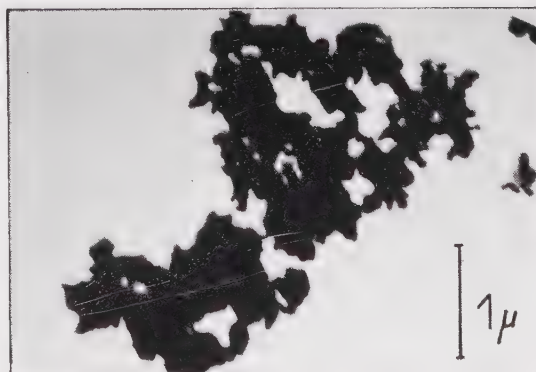
$\text{UO}_{2,23}$



$\text{UO}_{2,15}$



$\text{UO}_{2,11}$



$\text{UO}_{2,05}$

Figure 27 - Etude par microscopie électronique.

- Diffraction des rayons X.
- Surface spécifique.
- Conductibilité électrique.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

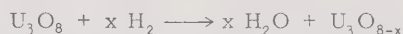
A - Aspect physique des échantillons.

Le produit de départ est un solide pulvérulent vert sombre. Au cours de la réduction, nous n'observons pas de variation importante de la coloration, si ce n'est une teinte plus claire quand nous atteignons la composition $\text{UO}_{2,05}$.

Les clichés au microscope électronique, effectués avec des produits dont la composition moyenne s'échelonne entre $\text{UO}_{2,60}$ et $\text{UO}_{2,04}$ ne manifestent aucune différence essentielle : les produits obtenus se présentent sous la forme d'assemblages compacts de cristallites dont la taille moyenne est de 0,2 microns (figure 27).

B - Détermination de la composition moyenne.

Il semble que la simple calcination à l'air à 850°C ne suffise pas pour déterminer la valeur exacte du rapport oxygène uranium, pour des produits obtenus par réduction à des températures inférieures à 600°C . En effet, les échantillons "collent" légèrement aux parois des tubes dans lesquels nous les conservons, ce qui semble indiquer qu'ils ont gardé une partie de l'eau formée au cours de la réaction :



L'eau est probablement chimisorbée, et la température de réduction insuffisamment élevée pour permettre sa diffusion complète à l'extérieur de la masse pulvérulente. Nous avons essayé de déterminer le pourcentage exact d'eau que pouvait contenir de tels solides, par la méthode de Fischer. Cette technique est basée sur des réactions chimiques complexes qui se produisent quand on ajoute à de l'eau une solution déterminée d'anhydride sulfureux, d'iode, et de pyridine, dans l'alcool méthylique. Dans le cas de solides dont la composition est proche de U_3O_8 , l'iode et l'anhydride sulfureux réduisent les ions uranium (U^{6+} , et U^{5+}) ce qui fausse complètement les résultats. La technique de Hoekstra et Katz (155) au trifluorure de brome ne peut s'appliquer car ce composé agit à la fois sur l'oxyde et sur l'eau qu'il contient. Nous donnerons les valeurs de O/U avec une indétermination correspondant à + 0,02 dans le cas de phases obtenues à des températures inférieures à 600°C . Par contre à des températures supérieures à 600°C , la composition sera donnée à + 0,005.

C - Surface spécifique.

La surface spécifique du produit de départ est $6 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle diminue légèrement au cours du traitement réducteur, à partir des compositions $\text{UO}_{2,40}$ $\text{UO}_{2,30}$ pour prendre la valeur $4,80 \text{ m}^2/\text{g}$ pour des échantillons de composition $\text{UO}_{2,05}$. Ce résultat est en accord avec la diminution de surface spécifique observée par Von Reinhard Von Ammon (160) à l'issue de la réduction de U_3O_8 par l'hydrogène. Nous pouvons d'ailleurs prévoir théoriquement la diminution théorique de cette surface à partir du calcul suivant :

Soit une petite sphère d'oxyde U_3O_8 , de rayon r_1 et de surface S_1 . Quelle est la surface S_2 de la même sphère après réduction en dioxyde UO_2 bien cristallisé ? Le rayon est alors r_2

$$S_1 = 4\pi r_1^2 \quad \text{et} \quad m_1 = (4/3)\pi r_1^3 d_1$$

m_1 étant la masse de la sphère de U_3O_8 et d_1 sa densité.

Après réduction, on a :

$$S_2 = 4\pi r_2^2 \quad \text{et} \quad m_2 = (4/3)\pi r_2^3 d_2$$

m_2 étant la masse de la sphère de UO_2 et d_2 sa densité.

On sait d'autre part que $\frac{m_2}{m_1} = \frac{96}{100}$

et

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{10,9}{8,3}$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 \frac{d_2}{d_1} \quad \frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{m_2 d_1}{m_1 d_2}\right)^{1/3}$$

$$\frac{S_2}{S_1} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 = \left(\frac{m_2 d_1}{m_1 d_2}\right)^{2/3} = 0,81$$

Si $S_1 = 6 \text{ m}^2$, la valeur de S_2 est $4,8 \text{ m}^2$.

C'est le résultat trouvé expérimentalement.

On peut interpréter ce résultat de la façon suivante :

- a) Il n'y a aucun frittage au cours de la réduction.
- b) Il n'y a pas de formation de cristaux de dioxyde plus petits que les cristaux d' U_3O_8 de départ : les clichés effectués au microscope électronique le montrent nettement.
- c) Chaque particule d'oxyde U_3O_8 donne une particule de dioxyde.

Nous avons représenté sur la figure 28 la variation de la surface spécifique en fonction de la composition moyenne des oxydes obtenus à l'issue du traitement réducteur.

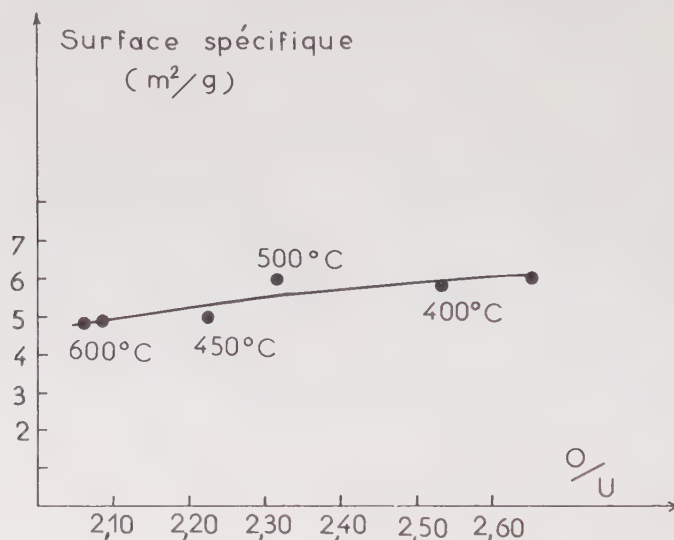


Figure 28 - Variation de la surface spécifique en fonction de la composition moyenne.

D - Identification des phases et variation de la conductibilité électrique.

Chaque échantillon fait l'objet d'une étude cristallographique. Les diagrammes de diffraction de rayons X sont effectués à l'aide d'une chambre à monochromateur. Dans certains cas (celui des oxydes cubiques en particulier) nous utilisons une chambre Debye-Scherrer Philips ou Siemens ($2\pi R = 360 \text{ mm}$) pour déterminer avec précision le paramètre de la maille.

Chaque échantillon est ensuite traité thermiquement sous vide jusqu'à 600°C dans une cellule de conductibilité électrique. La mesure de conductibilité est effectuée au cours du refroidissement du solide entre 600 et 25°C . Nous construisons les courbes $\text{Log } \sigma = f(I/T)$.

Nous allons analyser successivement les différents domaines de diagramme de phase du système uranium-oxygène, en fonction de la composition moyenne obtenue à l'issue d'une réduction.

Oxydes UO_{2+x} . Domaine $\text{UO}_{2,04} - \text{UO}_{2,07}$.

Un traitement réducteur de cinq heures entre 600 et 900°C nous conduit à des oxydes cubiques, les diagrammes de diffraction des rayons X devenant de plus en plus nets au fur et à mesure que

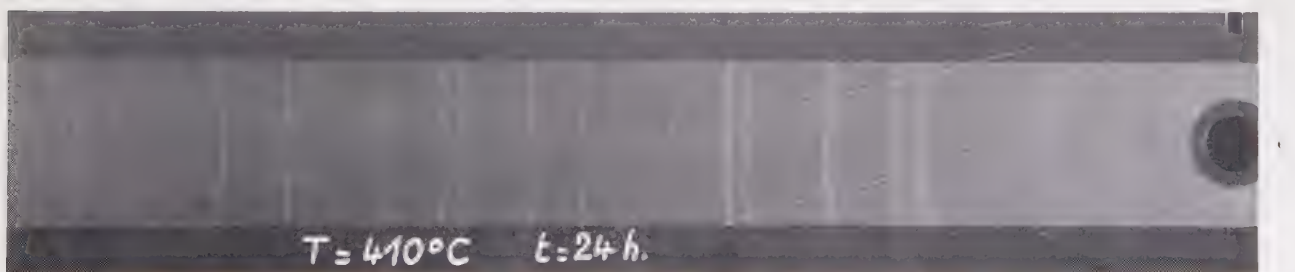
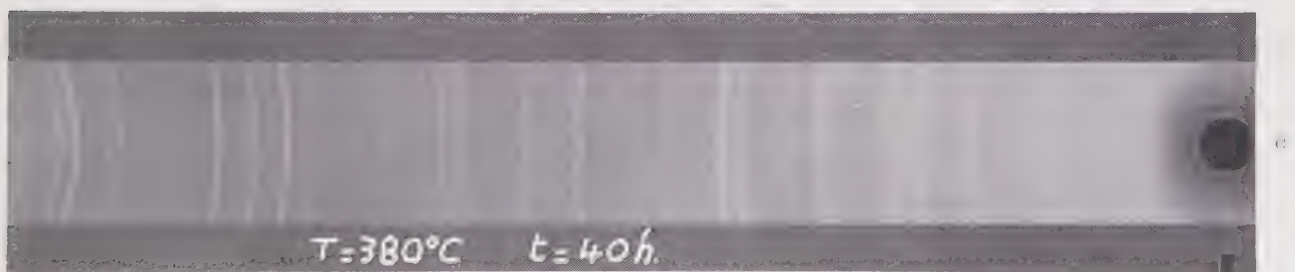
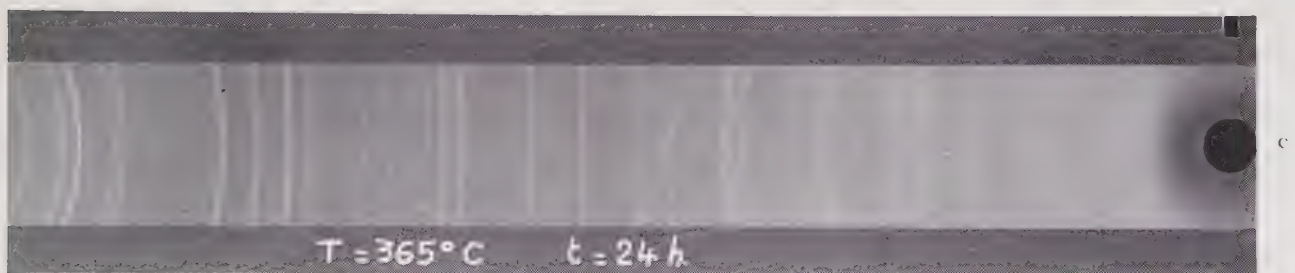
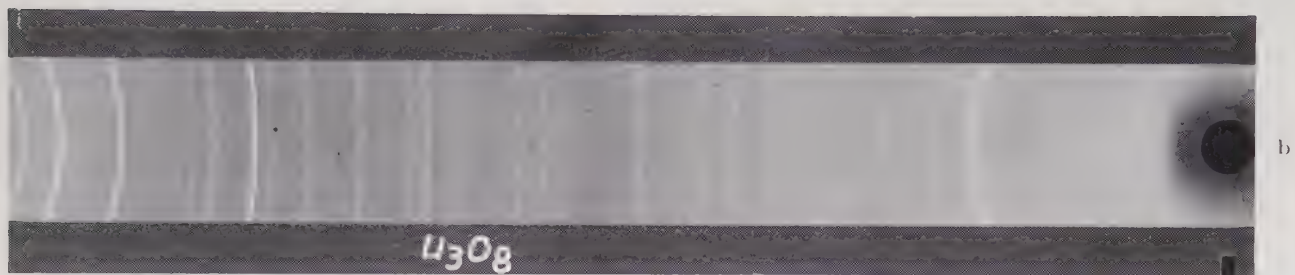


Figure 29 - a) Diagramme de $UO_{2,045}$ en chambre de grand diamètre PHILIPS ; b) c) d) e) Diagrammes en chambre de grand diamètre SIEMENS.

la température de réduction s'élève. A 900°C , nous obtenons des produits dont la composition moyenne est comprise entre $\text{UO}_{2,04}$ et $\text{UO}_{2,07}$. Nous avons reproduit sur la figure 29 un diagramme en chambre Philips (diagramme a) d'un produit préparé par réduction à 900°C . Le paramètre de maille est $a_0 = 5,4685 \text{ \AA}$, il correspond à $\text{O/U} = 2,045$. En fait la composition déterminée après la mesure de conductibilité électrique est $\text{UO}_{2,077}$. Le traitement thermique sous vide modifie donc la teneur en oxygène.

Les raies sont très nettes pour les solides obtenues à 900°C , ce qui montre que la trempe sous hydrogène conduit à des oxydes UO_{2+x} stables à 25°C sans dismutation en mélanges $\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_9$. Les phases obtenues sont homogènes. Nous verrons qu'il n'en est pas de même pour des températures de réduction inférieures à 900°C .

Les courbes de conductibilité électrique présentent un changement de pente au refroidissement entre 350 et 450 suivant la composition (figure 30), ce qui est en accord avec la limite de phase déterminée par Schaner (31), Gronvold (22), Aronson et coll. (29). Il semble donc logique d'associer à chaque système de phase situé de part et d'autre de ces limites, les énergies d'activation déterminées à partir des droites de conductibilité, ce qui donne :

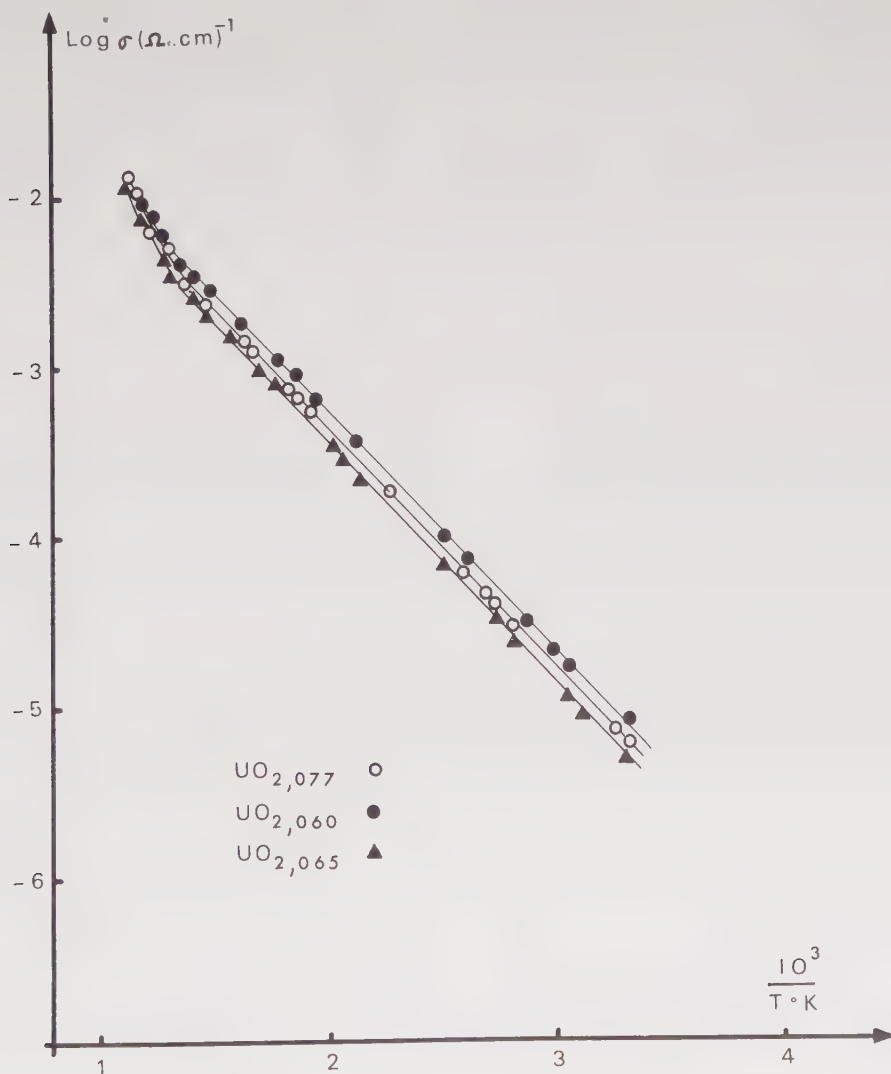


Figure 30

$$\text{UO}_{2+x} \quad E = 0,995 \text{ eV}$$

$$\text{UO}_2, \text{U}_4\text{O}_{9-y} \quad E = 0,556 \text{ eV}$$

Nous n'observons pas de variation appréciables dans les valeurs de ces énergies d'activation pour des compositions comprises entre $\text{UO}_{2,06}$ et $\text{UO}_{2,08}$ les droites de conductibilité sont sensiblement parallèles.

Tableau 5

Auteurs	Composition	Caractères Physiques des échantillons	Expression de	E(eV)
Hartmann (173)	UO_2	Plaquettes frittées	$\sigma = ae^{-\frac{E}{kT}}$	0,20
Aronson, Rulli et Schaner (29)	UO_{2+x} $0,001 < x < 0,23$	frittés grains de 60μ	$\sigma T = A(x)e^{-\frac{E}{kT}}$	0,28 0,36
Willardson Moody et Goering (46)	UO_2	Plaquettes frittées	$\sigma = Ae^{-\frac{E}{2kT}}$	0,4 0,9 type p type n
Meyer (94) Wolfe (189)	UO_2 $\text{UO}_{2,003}$	Grains de $60 - 150 \mu$	$\sigma = Ae^{-\frac{E}{kT}}$	0,3 0,9 0,20
Nagel, Devreese et Denayer (176)	$\text{UO}_{2,00}$ $\updownarrow$ $\text{UO}_{2,007}$	Monocristaux	$\sigma T = Ae^{-\frac{E}{kT}}$	0,19 0,34

Nous avons représenté sur le tableau 5, les données fondamentales concernant les études antérieures relatives à des oxydes du type $\text{UO}_2 - \text{UO}_{2+x}$.

Les valeurs des énergies d'activation sont différentes suivant les caractères physiques de l'échantillon (la taille des grains, le processus de frittage). Les valeurs que nous avons déterminées sont du même ordre de grandeur que celles déterminées antérieurement par d'autres chercheurs. Il est probable que les faibles différences observées soient dues à la taille très petite des grains ($0,1 - 0,2 \mu$) qui constituent les comprimés que nous avons préparés. Nous avons limité nos mesures de conductibilité électrique à 600°C . Il est probable qu'à partir de 800°C nous devrions observer une augmentation de l'énergie d'activation, traduisant la semi-conductibilité intrinsèque de UO_2 , ce qui a été observé en particulier par Wolfe et Willardson.

La résistance électrique d'oxydes d'uranium frittés présente généralement une anomalie que Raz et Schmidt (156) attribuent à un phénomène d'adsorption de gaz à la surface du solide. Cette anomalie ne s'observe d'ailleurs plus après cyclage thermique sous vide. Willardson et coll. (46) ne l'observent plus quand ils opèrent sous des vides importants de l'ordre de 10^{-3} pascal. Dans notre cas, nous n'avons observé aucun comportement anormal pour des échantillons dont la composition est proche de UO_2 (domaine $\text{UO}_{2,06} - \text{UO}_{2,08}$) ce qui peut s'expliquer par le fait que nous avons effectué nos mesures de conductibilité au cours du refroidissement du solide sous un vide de l'ordre de 10^{-2} pascal, l'échantillon étant porté préalablement à 600°C .

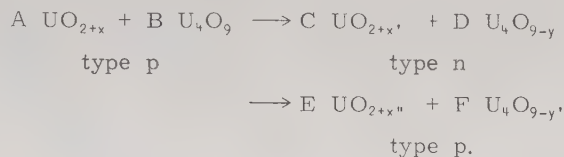
Domaine $\text{UO}_{2,10} - \text{UO}_{2,20}$.

Pour interpréter les résultats expérimentaux relatifs aux solides dont la composition est comprise entre $\text{UO}_{2,10} - \text{UO}_{2,20}$, il faut nous reporter aux données de Willardson et coll. (46). Ces auteurs ont mis en évidence l'existence d'une région diphasique au-dessus 180°C , région qui correspond à $\text{UO}_2, \text{U}_4\text{O}_9$ et qui s'étend jusqu'à la composition $\text{UO}_{2,24}$. A partir de $\text{UO}_{2,14}$, et à des températures supérieures à 180°C , ce domaine peut être représenté par le système $\text{UO}_{2+x}, \text{U}_4\text{O}_9$, et à des températures encore supérieures par $\text{UO}_{2+x} - \text{U}_4\text{O}_{9-y}$.

Quand on chauffe à $T > 180^\circ\text{C}$, un échantillon de composition $\text{UO}_{2,16}$, préalablement trempé après un traitement thermique à 400°C , il se produit d'abord une mise en ordre des atomes d'oxygène, la structure tend vers U_4O_9 .

La détermination du pouvoir thermoélectrique a permis à Willardson de conclure à la prédominance d'une semi-conductivité du type n. Si la température continue à croître, il y a destruction de cet ordre comme le montre le diagramme de phases. On obtient alors une semi-conductivité du type p qui prédomine à partir de 335°C.

Il se produit donc successivement :



Cependant ces auteurs ont limité leurs mesures de conductibilité électrique à 400°C, température au-dessus de laquelle se produiraient des changements de composition en oxygène.

Comparons nos propres résultats à ceux obtenus par Willardson. Si nous portons sur le diagramme de phases du système uranium-oxygène (figure 36) les températures de changements de pentes obtenues à partir de nos mesures de conductibilité électrique, pour des compositions comprises entre $\text{UO}_{2,11}$ et $\text{UO}_{2,17}$ nous constatons qu'elles se situent sur les limites de phases déterminées précédemment par ces auteurs. Pour des compositions comprises entre $\text{UO}_{2,107}$ et $\text{UO}_{2,130}$ nous n'observons qu'un changement de pente entre 390°C pour $\text{UO}_{2,107}$ et 450°C pour $\text{UO}_{2,129}$. A la composition $\text{UO}_{2,138}$, nous observons deux changements situés respectivement à 300 et 530°C (figures 31 et 32). Il se produit deux changements de phases à ces températures. Nous passons successivement au refroidissement de UO_2 , U_4O_{9-y} ; à UO_{2+x} , U_4O_{9-y} puis à UO_{2+x} , U_4O_9 .

Nos résultats sont donc en accord avec ceux de Willardson et Coll. et nous pouvons associer aux différents systèmes de phases déterminés par ces auteurs, les énergies d'activation calculées à partir des droites de conductibilité, ce qui donne :

$$\begin{array}{ll}
 \text{UO}_{2+x}, \text{U}_4\text{O}_{9-y} & E = 0,536 \text{ eV} \\
 \text{UO}_2, \text{U}_4\text{O}_{9-y} & E = 0,566 \text{ eV} \\
 \text{UO}_{2+x}, \text{U}_4\text{O}_9 & E = 0,53 \text{ eV}
 \end{array}$$

Nous n'observons qu'un très faible changement de pente pour le passage entre les systèmes UO_{2+x} , U_4O_9 et UO_{2+x} , U_4O_{9-y} les courbes présentent surtout une assez forte discontinuité.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons dont la composition est comprise entre $\text{UO}_{2,10}$ et $\text{UO}_{2,20}$, attestent un important défaut d'homogénéité dans le solide obtenu. Les raies aux grands angles ont l'aspect de celles du diagramme d de la figure 29, correspondant à un solide préparé à 410°C par un traitement réducteur de 24 heures. Avant la mesure de conductibilité nous sommes donc en présence d'une phase mal cristallisée. La détermination précise du paramètre de maille n'est plus possible comme dans le cas de phases obtenues à 900°C. Les raies de U_3O_8 ont cependant complètement disparu. La mise en évidence des composés U_4O_9 et U_4O_{9-y} est délicate, ces solides pouvant présenter deux types de diagrammes avec ou sans raies de sur-structure (187).

Domaine $\text{UO}_{2,20}$ - $\text{UO}_{2,25}$

Les diagrammes de diffraction X présentent des raies très floues mais permettent de conclure à la seule présence d'oxydes cubiques, étant donné le nombre restreint de raies et leur position identique à celles des solides que nous venons d'étudier. Si nous étions dans le domaine U_4O_{9-y} déterminé par Schaner (31), nous ne devrions pas observer de changement de pente dans les courbes de conductibilité électrique. Nous constatons (figure 33) un changement vers 370-400°C suivant la composition. L'énergie d'activation prend une valeur plus importante au-dessus de ces températures. Nous trouvons :

$$\begin{array}{ll}
 E = 0,48 \text{ eV} & \text{à } T < 370-400^\circ\text{C} \\
 E = 0,80 \text{ eV} & \text{à } 370-400^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}
 \end{array}$$

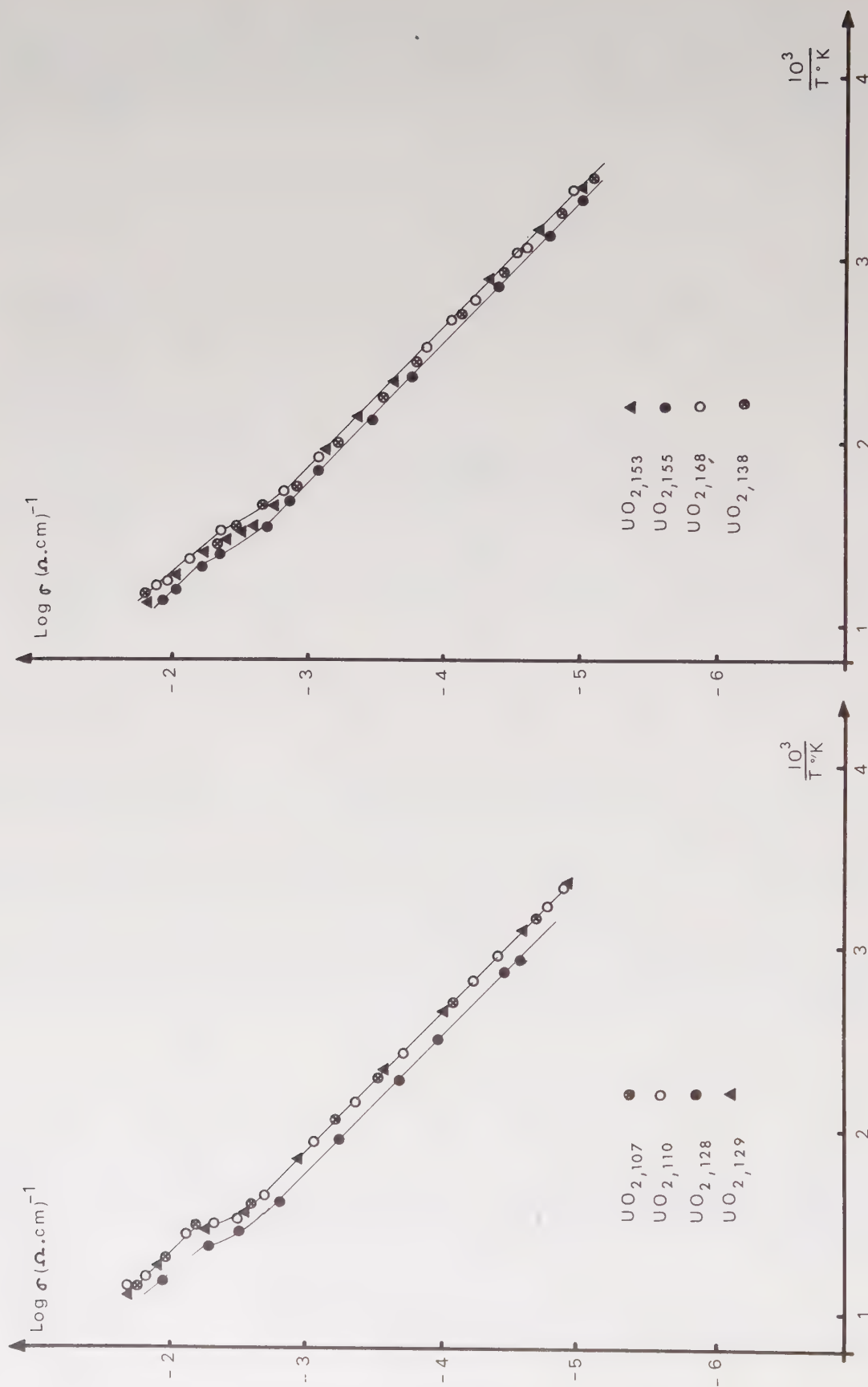


Figure 32

Figure 31

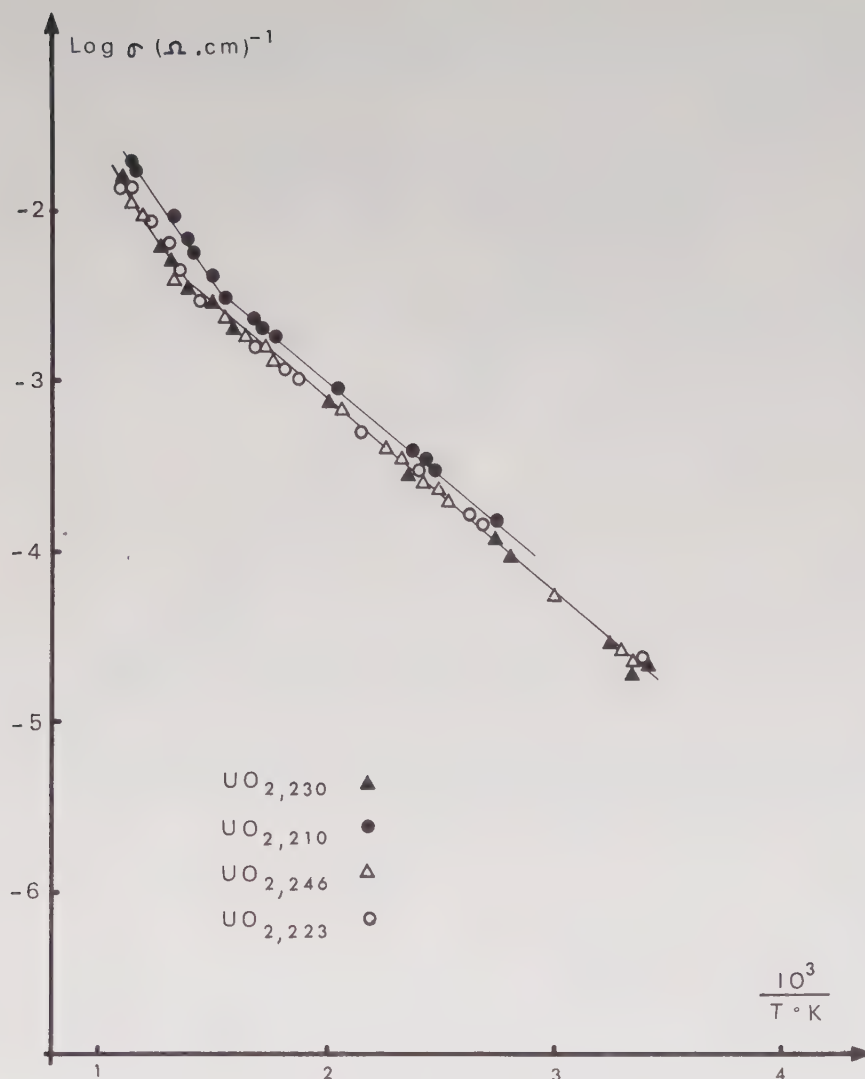


Figure 33

Cette transition ne peut s'expliquer que par un mélange de phases cubiques dans un domaine de composition assez large. Le défaut d'homogénéité s'accroît au fur et à mesure que la teneur en oxygène augmente, ce qui correspond à une cinétique lente au cours du traitement réducteur, comme nous allons le voir par la suite.

Domaine $\text{UO}_{2,30}$ - $\text{UO}_{2,60}$.

La réduction de U_3O_8 pendant cinq heures à des températures de 400-420-450°C nous a conduit à des solides dont les compositions moyennes s'échelonnent entre $\text{UO}_{2,30}$ - $\text{UO}_{2,60}$. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus en chambres à monochromateur sont en général assez complexes. L'identification des phases, basée sur la comparaison de la position des raies et leur intensité, avec les données bibliographiques concernant U_3O_8 (85), U_2O_5 (58) U_3O_7 quadratique (167) laissent penser que nous obtenons un mélange de phases susceptible de contenir une phase quadratique du type U_3O_7 . Mais cette identification n'est pas suffisante pour savoir si cette phase quadratique est présente ou non : les diagrammes sont trop confus, les raies sont larges et floues. En outre, le fait d'observer la présence de U_3O_8 jusqu'à des compositions voisines de $\text{UO}_{2,30}$, permet de penser que la cinétique est lente à 400-450°C sous des pressions faibles d'hydrogène (inférieures à $400 \cdot 10^2$ pascal). Après un traitement réducteur de cinq heures, on n'est donc pas à l'équilibre. Les courbes

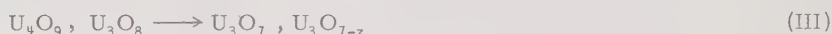
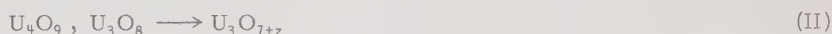
de conductibilité électrique $\text{Log } \sigma = f(I/T)$ entre 25 et 600°C, présentent cependant un changement de pente au refroidissement vers 500°C. Les énergies d'activation, calculées à partir des pentes de ces courbes, ne varient pas de façon continue entre les compositions $\text{UO}_{2,60}$ et $\text{UO}_{2,30}$. Nous obtenons les valeurs suivantes :

$\text{UO}_{2,60} - \text{UO}_{2,40}$	$E = 0,51 \text{ eV}$
$\text{UO}_{2,40} - \text{UO}_{2,32}$	$E = 0,61 \text{ eV}$
$\text{UO}_{2,32} - \text{UO}_{2,28}$	$E = 0,46 \text{ eV}$

pour des températures inférieures à 500°C.

Entre 500 et 600°C, la valeur de E varie peu entre les compositions limites considérées sa valeur est voisine de 1,12 - 1,14 eV (figure 34 et 35).

Il semblerait donc logique d'admettre que la transition observée vers 500°C, pouvait, suivant la composition, correspondre à des transitions du type :



ceci en se basant sur le diagramme de phase de Willardson et coll. (46) que nous avons utilisé précédemment, pour interpréter nos résultats relatifs au domaine $\text{UO}_{2,05} - \text{UO}_{2,20}$. Nous avons abandonné cette première interprétation pour les relations suivantes :

a) Les diagrammes de diffraction des rayons X sont très difficiles à déchiffrer. En outre les méthodes de rayons X photographiques classiques sont insuffisantes pour la détection des phases mal organisées présentes dans des mélanges complexes et pour l'étude précise de l'évolution des oxydes quadratiques en présence de phases étrangères (181).

b) La cinétique de réduction est très lente à basses températures (400-450°C).

c) La stabilité des oxydes quadratiques est douteuse, leurs transformations entre 350 et 600°C, ne sont pas réversibles au refroidissement (181, 183).

d) Le fait d'observer un changement de pente vers 500°C, au refroidissement, ne suffit pas pour prouver l'existence d'une transition du type (I) (II) ou (III) signalées précédemment, entre deux systèmes de phases bien déterminées, ceci pour des solides de composition moyenne $\text{UO}_{2,25} - \text{UO}_{2,60}$. En effet, s'il reste U_3O_8 , on doit observer la transition correspondant à U_3O_8 hexagonal $\longrightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ orthorhombique entre 450 et 500°C au refroidissement. S'il s'est formé des oxydes du type UO_{2+x} , on doit observer également une transition au refroidissement comme nous l'avons vu à propos du domaine $\text{UO}_{2,10} - \text{UO}_{2,20}$. Donc les transitions que nous observons vers 500°C, peuvent se manifester aussi bien avec des mélanges d'oxydes orthorhombique et cubique, qu'avec une phase pure correspondant à une composition bien déterminée.

Si la phase quadratique se forme au cours du traitement réducteur à basse température (400°C), un moyen simple de la déceler, même mélangée à des solides cubiques du type UO_{2+x} et U_4O_9 , est d'éliminer complètement U_3O_8 , donc d'augmenter considérablement le temps de la réduction aux basses températures.

Nous avons fait subir à U_3O_8 des traitements réducteurs de 24 heures et 40 heures entre 350 et 410°C.

Nous avons reproduit sur la figure 29 quelques diagrammes Debye-Scherrer jusqu'à 380°C, nous constatons la superposition des raies de U_3O_8 et d'oxydes cubiques UO_{2+x} dont les raies aux grands angles sont floues. A 410°C, seules les raies d'oxydes cubiques sont présentes. Il y a disparition totale des raies correspondant à U_3O_8 . Mais dans ces deux cas, nous n'observons pas de dédoublement de certaines raies, traduisant la présence d'une phase quadratique. Les phases obtenues après 24 ou 40 heures de traitement réducteur, donnent des spectres un peu moins complexes que ceux correspondant à un traitement réducteur de cinq heures.

En conclusion, la phase quadratique n'apparaît pas au cours de la réduction de U_3O_8 par l'hydrogène, contrairement à ce que nous avons pensé (185). Pour des températures inférieures à 400°C, et des pressions d'hydrogène n'excédant pas 400.10^2 pascal, nous obtenons des mélanges du

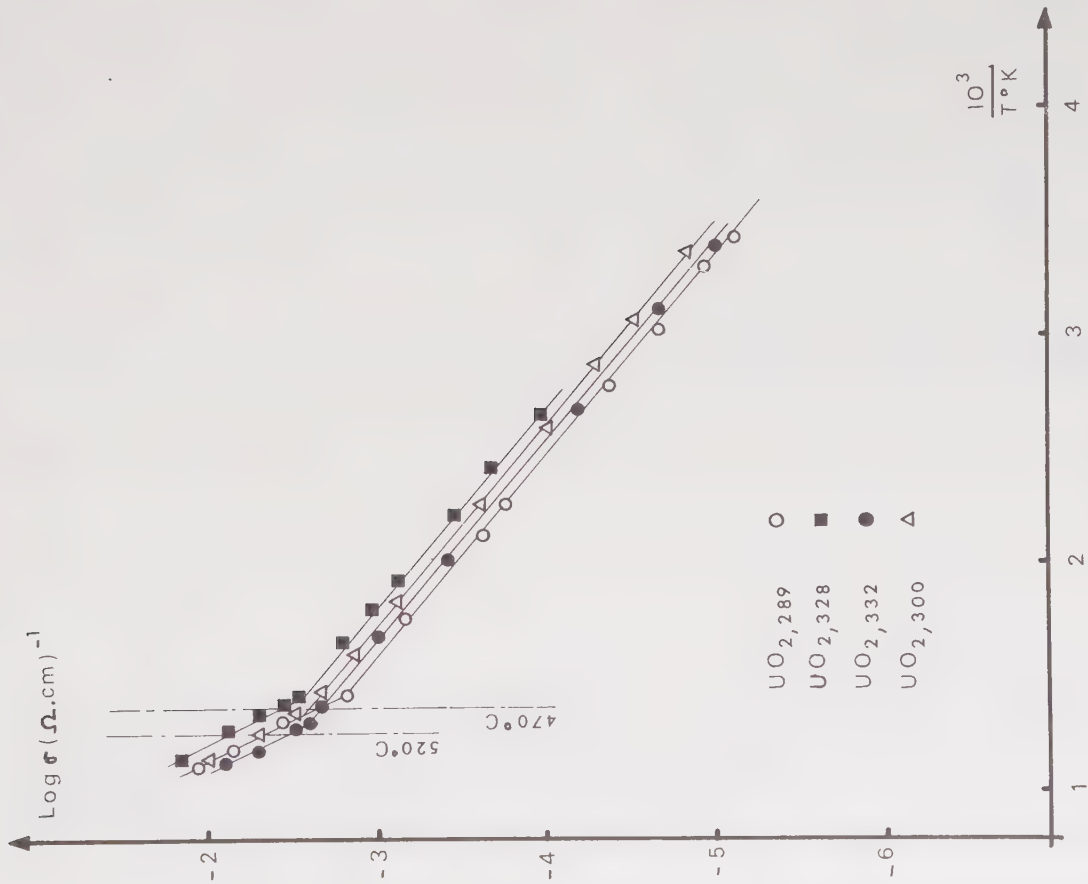


Figure 34

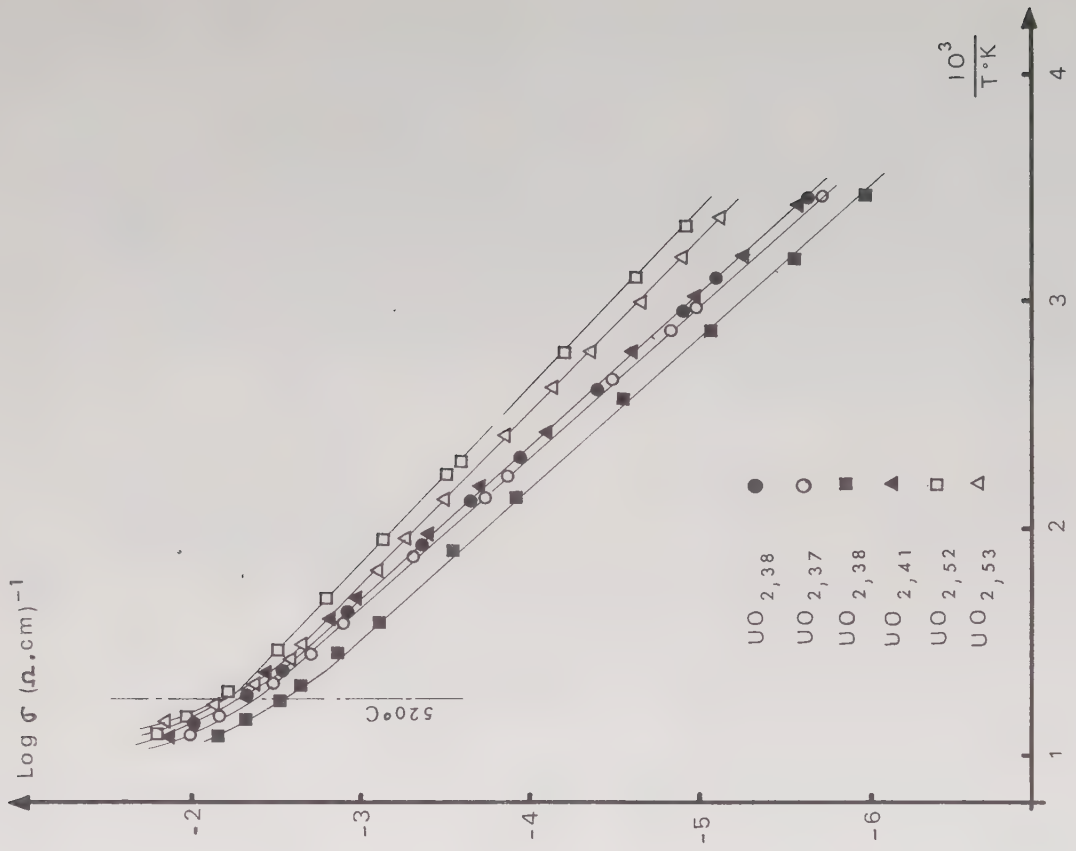


Figure 35

type UO_{2+x} , U_3O_8 la proportion de l'oxyde cubique augmente avec l'élévation de la température de réduction. A partir de 400°C , la réaction de transformation de U_3O_8 en UO_{2+x} est totale et la phase obtenue donne un diagramme de diffraction des rayons X assez flou, ce qui traduit un défaut d'homogénéité.

Il semble donc que dans les solides de composition moyenne comprise entre $\text{UO}_{2,25}$ - $\text{UO}_{2,60}$, les courbes de conductibilité électrique traduisent un état de réduction (mélange de cubique et d'orthorhombique en proportion variable) plutôt qu'une phase bien déterminée.

Par contre, dans le cas du domaine des oxydes cubiques ($\text{UO}_{2,05}$ - $\text{UO}_{2,20}$) obtenus à des températures supérieures, comprises entre 400°C (24 heures de traitement réducteur) et 600 - 900°C (cinq heures de traitement réducteur) il semble possible de tremper des phases UO_{2+x} par refroidissement dans l'hydrogène (en particulier si la réduction est effectuée à 900°C). Après un traitement thermique sous vide à 600°C , dans une cellule de conductibilité électrique, il est possible d'observer les transitions entre différents systèmes de phases correspondant au diagramme déterminé par Willardson et coll. (46) (figure 36).

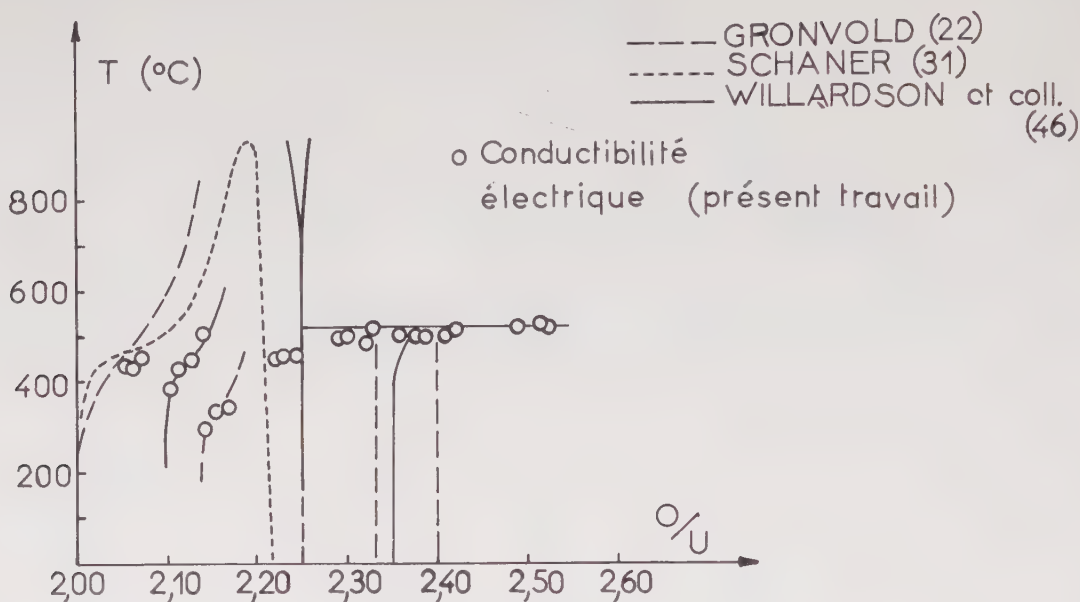


Figure 36

E - Variation de la composition d'oxydes UO_{2+x} par exposition à l'air et par traitement thermique sous vide à 600°C .

La variation du paramètre de maille des oxydes UO_{2+x} , en fonction de la composition a fait l'objet de nombreuses investigations, les techniques de préparation des échantillons pouvant être les suivantes :

- L'oxydation de UO_2 stoechiométrique (27, 172) obtenu par décomposition de UO_2I_2 (159).
- La réduction de U_4O_9 par le carbone ou par le mélange $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ (157).
- L'oxydation ou la réduction à différentes températures de mélanges $\text{UO}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$ (22).

Selon Lynds et Young (28, 172) il existe deux relations linéaires entre le paramètre a et la composition : l'une correspond à UO_{2+x} et l'autre à U_4O_9 (figure 37).

Nous avons mesuré systématiquement les paramètres de maille dans le but de caractériser les solides UO_{2+x} obtenus à l'issue de la réduction de U_3O_8 par l'hydrogène. Les diagrammes de diffraction des rayons X sont effectués sur des poudres qui n'ont pas subi de traitement thermique sous vide à l'issue de la réduction. Nous avons fait la constatation suivante : la composition déterminée sur des échantillons qui ont subi le traitement thermique sous vide nécessaire à la détermination de la variation de la conductibilité électrique, est différente de celle observée à partir de la

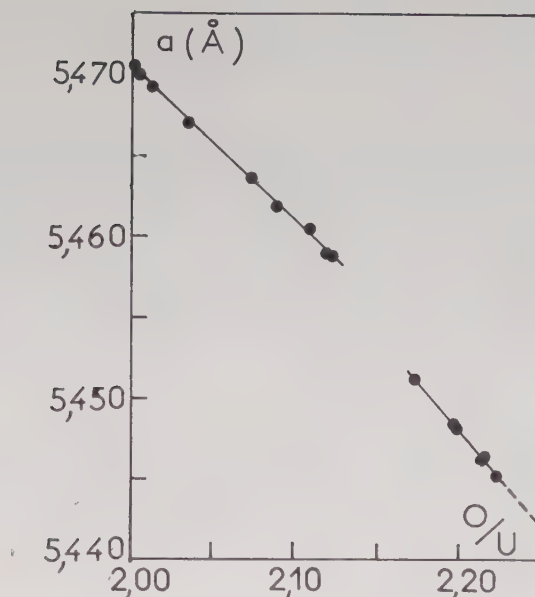


Figure 37 - Variation du paramètre de maille du dioxyde d'uranium en fonction de la composition, selon Lynds et coll. (28, 172).

détermination du paramètre de maille sur des poudres de même origine, mais qui n'ont pas fait l'objet du traitement thermique.

Il semble donc que le fait de chauffer un oxyde dont la composition est voisine de UO_2 , sous pression réduite, provoque une certaine évolution qui se traduit par une augmentation du rapport oxygène-uranium.

Dans les mesures de conductibilité électrique, Aronson, Rulli et Schaner (29) ont utilisé une circulation d'hélium sous faible pression, le gaz étant préalablement séché sur perchlorate de magnésium. Willardson, Moody et Goering (46) ont limité leurs mesures à 400°C , des variations dans la teneur en oxygène pouvant se produire au-dessus de cette température. Ces deux remarques suffisent pour penser que le traitement thermique sous vide (10^{-2} pascal) doit provoquer des variations dans la composition des solides que nous étudions. Les pressions d'équilibre PO_2 sont très faibles au-dessus de UO_2 et UO_{2+x} , donc des vides de 10^{-2} pascal peuvent être des vides "oxydants".

Le tableau 6 donne quelques exemples des variations de composition subies par certains échantillons au cours de la détermination des variations de conductibilité électrique. Les paramètres de maille sont déterminés par la méthode de Bradley et Jay. A partir des valeurs de a nous obtenons la valeur de O/U à partir de la courbe de Lynds et coll. (figure 37).

Tableau 6

Température de réduction	a	O/U	Composition déterminée après mesure de conductibilité.
600°C	5,467 Å	2,06	2,115
600°C	5,467 Å	2,06	2,128
600°C	5,4648 Å	2,07	2,155
900°C	5,4685 Å	2,045	2,077

Suivant le domaine de température étudié (33, 168, 169), le comportement des dioxydes d'uranium est différent en présence d'oxygène. A -183°C , l'oxygène est chimisorbé à la surface de l'oxyde

(168). Entre -130 et 50°C, la quantité d'oxygène absorbée s'accroît avec le logarithme du temps, et son action n'est plus limitée à la surface de l'échantillon (169). Entre 100 et 180°C, à l'air à la pression atmosphérique (33) et à des pressions comprises entre 10^1 et 600.10^2 pascal, le dioxyde d'uranium est oxydé soit en un solide quadratique de composition $UO_{2,30}$ - $UO_{2,38}$, soit en un oxyde cubique de composition $UO_{2,25}$.

D'après Aronson, Roof et Belle (43) le mécanisme de cette oxydation est régi par la diffusion de l'oxygène à travers le dioxyde. D'ailleurs, la structure "Fluorine" (CaF_2) de UO_2 (figure 38) se prête facilement à cette diffusion. Cependant l'oxygène ne vient pas se placer exactement en position $(1/2 ; 1/2 ; 1/2)$ au centre du dodécaèdre formé par les huit atomes d'oxygène situés à l'intérieur du cube et les six atomes d'uranium situés au centre des faces, mais dans des positions décalées d'environ un angstrom, comme l'a montré Willis (182) en étudiant par diffraction des neutrons des monocristaux d'oxyde UO_{2+x} . Le comportement des phases UO_2 , U_4O_9 , et U_3O_7 est d'ailleurs lié à la présence d'atomes d'oxygène interstitiels dans le réseau du dioxyde (170).

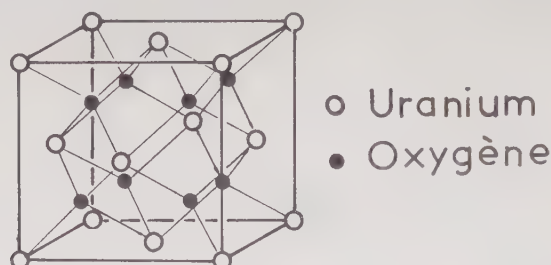


Figure 38 - Structure type "Fluorine", du dioxyde d'uranium.

La valeur trouvée pour le coefficient de diffusion est fonction de la température suivant une loi déterminée par Aronson, Roof et Belle (43).

$$D = 5,5.10^{-3} \exp [-(26\,300 \pm 1\,500)/RT]$$

L'énergie d'activation étant de $26,3 \pm 1,5$ Kcal/mole.

Variation de la composition d'oxydes UO_{2+x} à la température ordinaire.

L'instabilité du dioxyde d'uranium à l'air a été étudié en particulier par Gronvold (22). Après quatre heures d'exposition à l'air, le processus d'oxydation suit une loi approximativement parabolique. En outre, d'après Perio (34) UO_2 est hygroscopique et peut prendre 0,4 % de son poids en eau après avoir été exposé assez longtemps à l'air humide.

Nous avons préparé un oxyde de composition $UO_{2,05}$ en réduisant U_3O_8 par l'hydrogène à 600°C sous une pression d'hydrogène de $380-400.10^2$ pascal. Sa composition a été déterminée immédiatement après remise à l'air. Nous avons placé une partie de la poudre sous forme de pastille sur un support en aluminium, et nous avons suivi l'évolution de la surface de cette pastille au bout d'une heure, 25 heures, 40 heures, et huit jours, en effectuant des spectres au diffractomètre. Nous avons étudié l'évolution de la raie 622 située vers 69°C. L'étude de la raie 444 située vers 77°C n'est pas possible, cette raie étant assez large et aplatie sur le diffractogramme. Nous avons noté sur le tableau 7 la variation de la position de la raie 622 en même temps que la variation correspondante déduite de la courbe donnée par Lynds et Young (28, 172) et la composition déterminée à partir de la calcination sous forme de U_3O_8 en fonction du temps.

Tableau 7

Temps	$\theta \pm 30''$	$a_{(622)} \pm 0,0006 \text{ \AA}$	Δa	$O/U \pm 0,003$	$\Delta(O/U)$	O/U Déterminé par calcination en U_3O_8 .
1 heure	69°09'	5,4672 $\text{\AA}$		2,004		2,05
25 heures	69°14'30''	5,4639 $\text{\AA}$	0,0033	2,073	0,033	} (O/U) - 0,05
40 heures	69°15'	5,4635 $\text{\AA}$	0,0037	2,076	0,037	
8 Jours	69°15'30''	5,4632 $\text{\AA}$	0,0040	2,080	0,040	2,10

La valeur de a déterminée à partir de la raie 622 est exacte. La variation de a donne une idée de la variation du rapport O/U en utilisant la courbe de Lynds et coll. (fig. 37).

Pour $\Delta a = 0,005$, on a : $\Delta(O/U) = 0,05$.

La différence entre le $\Delta(O/U) = 0,04$ observé par diffraction des rayons X et $\Delta(O/U) = 0,05$ déterminé à partir de la calcination de l'oxyde étudié en U_3O_8 , provient du fait que les solides du type UO_2 et UO_{2+x} absorbent une faible quantité d'eau par exposition à l'air (34).

Variation de la composition d'oxydes UO_{2+x} par traitement thermique sous vide à 600-650°C.

Nous faisons subir à des pastilles d'oxyde obtenues par réduction de U_3O_8 à 600°C, un traitement thermique identique à celui nécessaire à la détermination des variations de conductibilité électrique. L'échantillon (400 mg.) est maintenu une heure à 600-650°C. On le laisse ensuite se refroidir lentement jusqu'à 25°C. Il est alors remis à l'air. On fait deux prélèvements de quelques milligrammes l'un en surface, l'autre à l'intérieur de la pastille. Les poudres obtenues sont placées chacune dans une aiguille creuse en quartz qui est scellée aussitôt. Le paramètre de maille est déterminé comme précédemment à partir d'un diagramme Debye-Scherrer. Afin d'obtenir une précision suffisante, il est nécessaire de tenir compte de la température à laquelle a été effectué le diagramme. Gronvold (22) a montré que la constante de réseau du dioxyde d'uranium varie linéairement avec la température. Le coefficient de dilatation thermique est :

$$\alpha = 10,8 \cdot 10^{-6} / ^\circ C$$

La constante de réseau s'écrit donc :

$$a_t = 5,4704 [1 + 10,8 \cdot 10^{-6} (t - 20)]$$

La variation de a pour une élévation de température de 5° est :

$$\Delta a = 10,8 \cdot 10^{-6} \times 5 = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$$

Or, nous mesurons le paramètre de maille avec une précision de $\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$. Nous devons donc noter la température et éviter si possible les fluctuations trop importantes en vérifiant que la température reste constante à l'aide d'un thermomètre à maxima et minima.

L'étude de deux échantillons, dont la composition après une heure d'exposition à l'air est de $UO_{2,05}$, et obtenus par réduction de U_3O_8 par l'hydrogène ($p_{H_2} = 400 \cdot 10^2$ pascal) à 600°C, nous a permis d'observer une variation de composition assez importante entre la surface et le centre de la pastille. Il n'y a pas homogénéisation à ces températures. Il serait nécessaire pour cela d'effectuer un traitement thermique à 900°C (188). Les variations de paramètre de maille sont :

$\Delta a = 0,003 - 0,004 \text{ \AA}$, ce qui correspond à une variation de composition $\Delta(O/U) = 0,03 - 0,04$. Après le traitement thermique à 600-650°C, la composition moyenne des échantillons est $UO_{2,07} - UO_{2,08}$.

Ces quelques exemples suffisent à nous montrer que les oxydes UO_{2+x} cubiques obtenus à l'issue de la réduction de U_3O_8 par l'hydrogène, subissent deux variations consécutives de composition :

a) Par exposition à l'air à la température ambiante pendant plusieurs heures, leur teneur en oxygène s'accroît de façon sensible ($\Delta(O/U) = 0,04$) en même temps qu'ils sont l'objet d'une légère hydratation.

Il faut noter que la réoxydation à l'ambiante ne donne pas la phase UO_{2+x} homogène, il est seulement commode de relier un paramètre au rapport O/U car les variations de volume des phases quadratiques, pseudo-cubiques, ou les mélanges, suivent approximativement la loi de variation de $a_{(UO_{2+x} \text{ homogène})}$ avec l'augmentation du rapport O/U.

Le mécanisme d'oxydation de UO_2 à la température ambiante a fait l'objet d'interprétations souvent contradictoires : ainsi Hoekstra et coll. (118) ont observé des bandes d'absorption infrarouge correspondant à un trioxyde amorphe, sur des particules très petites (100 Å) de dioxyde oxydé à 25°C. Mais des mesures de densité et des études par diffraction des rayons X (181, 169) ne sont pas en accord avec la formation de trioxyde : il y aurait pénétration de l'oxygène dans le réseau et formation d'une couche de phase quadratique et pseudo-cubique contenant de l'oxygène interstitiel.

Notre étude sur des particules de 0,2 microns tend à montrer qu'il y aurait effectivement pénétration de l'oxygène dans le réseau, car nous n'observons pas de phase quadratique superficielle.

b) Un traitement thermique sous vide à 600-650°C, augmente le rapport O/U d'une façon sensible ($\Delta(O/U) = 0,03 - 0,04$) et la composition des échantillons passa de $UO_{2,04}$ à $UO_{2,08} - UO_{2,10}$ suivant la composition initiale.

Ces résultats nous montrent que la composition déterminée après la mesure de conductibilité électrique, est différente de celle du produit immédiatement après le traitement réducteur.

Cette évolution en présence d'oxygène est régie par des facteurs physiques, tels que la taille des grains, la surface spécifique, la microcristallinité.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'évolution thermique du trioxyde d'uranium (β UO_3), sous vide. Elle nous a conduit aux constatations suivantes :

a) La transformation $\text{UO}_3 \longrightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ est complète à 500°C et commence à se manifester à partir de $190\text{-}200^\circ\text{C}$ comme nous l'avons mis en évidence par chromatographie de l'oxygène gazeux produit.

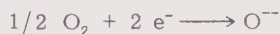
b) Parallèlement s'effectue la déshydratation du trioxyde en plusieurs étapes, entre 25 et 500°C . L'oxyde U_3O_8 formé subit un début de frittage à partir de $600\text{-}650^\circ\text{C}$, en accord avec la règle de Friederich - Mayer (154) et les résultats de Harrington et Ruehle (134). En outre, à partir d'un solide apparemment amorphe, on passe à un solide cristallin, les diagrammes de diffraction X et les clichés au microscope électronique manifestent cette évolution.

c) Les mesures magnétiques sont perturbées par la présence de faibles quantités de substances ferromagnétiques.

d) Les oxydes intermédiaires formés au cours de l'évolution thermique du trioxyde manifestent des variations de conductibilité électrique qui nous ont permis de déterminer l'énergie de formation des lacunes d'oxygène ($1, 37\text{ eV}$). La conductibilité électrique varie en fonction du temps et se stabilise au bout de 24 heures, cependant, la complexité des réactions concurrentes (déshydratation, perte d'oxygène, frittage, changement dans la cristallinité) ne permet pas de traduire cette évolution en termes de cinétique de la transformation $\text{UO}_3 \longrightarrow \text{U}_3\text{O}_8$.

e) U_3O_8 subit une variation de structure à 450°C , qui se manifeste dans les courbes de conductibilité électrique par un changement de pente, et des valeurs différentes des énergies d'activation de part et d'autre de cette température de transition. Il semble que la durée du traitement thermique élève la température de transition en même temps qu'elle modifie les valeurs des énergies d'activation. Ces différences ne peuvent s'expliquer que par les phénomènes de frittage qui commencent à se manifester à partir de $600\text{-}650^\circ\text{C}$.

f) Le sens de la variation de la conductibilité électrique de U_3O_8 en présence d'oxygène gazeux, entre 100 et 700°C , nous a conduit à caractériser cet oxyde comme semi-conducteur du type n (lacunes anioniques). U_3O_8 fixe de l'oxygène entre 300 et 500°C , en accord avec le mécanisme :



Les lacunes interviennent certainement dans ce processus à des températures de $400\text{-}500^\circ\text{C}$. Les transferts électroniques se produisent entre les ions U^{5+} et U^{6+} .

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons essayé de caractériser les différentes phases qui apparaissent à l'issue de la réduction de U_3O_8 par l'hydrogène gazeux, entre 400 et 900°C .

En associant les mesures de conductibilité électrique et la technique de diffraction des rayons X, nous avons pu identifier certaines phases, en particulier dans le domaine $\text{UO}_{2,05} - \text{UO}_{2,20}$, correspondant aux oxydes cubiques. Les changements de pente observés, des droites $\text{Log } \sigma = f(1/T)$, pour une composition moyenne donnée, correspondent assez bien avec les limites des phases semi-conductrices déterminées par Willardson et coll. (46). Nous avons donc pu associer à ces systèmes des énergies d'activation à partir de nos résultats expérimentaux.

Par contre, pour des compositions moyennes comprises entre $\text{UO}_{2,25}$ et $\text{UO}_{2,60}$, nous avons dû abandonner l'hypothèse de la formation d'une phase quadratique d'ailleurs assez délicate à déceler dans les mélanges d'oxydes orthorhombiques et cubiques que nous obtenons après cinq heures de

traitement réducteur à des températures relativement basses (400-450°C). Les énergies d'activation déduites des droites de conductibilité $\log \sigma = f(1/T)$ ne peuvent donc être associées, dans ce domaine, qu'à des mélanges du type UO_{2+x} , U_3O_8 en différentes proportions. En augmentant le temps du traitement réducteur (24 - 40 heures) nous n'avons observé que des phases cubiques pour des températures supérieures à 400°C, et des mélanges de phases orthorhombiques et cubiques, entre 350 et 400°C, ceci pour des pressions d'hydrogène à l'équilibre inférieures à $400 \cdot 10^2$ pascal.

Bien que l'aspect cristallin ne soit pas modifié par le traitement réducteur, il n'en reste pas moins vrai que les phases obtenues présentent en général, un défaut important d'homogénéité.

La méthode de préparation de certaines phases par réduction de U_3O_8 par l'hydrogène gazeux, semble donc en défaut vis à vis d'une méthode plus généralement utilisée, basée sur l'oxydation ménagée du dioxyde. La trempe en atmosphère d'hydrogène des solides obtenus à 900°C permet cependant d'obtenir des solides UO_{2+x} stables à 25°C.

Les solides de composition $\text{UO}_{2,04}$ - $\text{UO}_{2,06}$ voient leur teneur en oxygène évoluer par exposition à l'air ou par traitement thermique sous vide à 600-650°C. La variation du rapport O/U peut atteindre 0,04.

Dans ce travail, nous nous sommes limités, en ce qui concerne l'étude des propriétés électriques, à la mesure de la conductibilité électrique pour caractériser des phases ou des mélanges semi-conducteurs. Cette technique peut compléter efficacement les données de diffraction dans certaines études structurales (11). Elle semble se généraliser dans l'étude des oxydes d'uranium, comme en témoignent les travaux tout récents de Duquesnoy et Marion (177, 178, 179) et de Nagel (176). Mais le fait d'opérer sur des poudres comprimées ne permet pas d'obtenir une valeur réelle de la conductibilité électrique d'un solide. Cette valeur est en particulier faussée par les résistances de passage entre cristallites, qui évoluent au cours du temps. Il serait plus correct d'opérer avec des monocristaux, ce qui permettrait, en outre, de déterminer le coefficient de Hall du solide. L'obtention de monocristaux de dioxyde d'uranium semble résolue (175, 177, 180, 184). Bien que fournissant des valeurs très faibles des mobilités de Hall, les mesures effectuées par Nagel (176) sur UO_2 monocristallin ont certainement plus de sens que celles qu'avait effectuées Hartmann (173) en 1936 sur des comprimés. Les autres phases du système uranium-oxygène n'ont pas encore été obtenues à l'état monocristallin, sauf par oxydation ménagée de monocristaux de dioxyde. Il reste donc beaucoup à faire dans ce domaine, et la mise au point de nouvelles méthodes d'investigation (obtention de monocristaux, mesures d'effet Hall, mesures d'effet magnéto-résistant, etc.) doit permettre d'apporter des renseignements complémentaires sur le système uranium-oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.F. HUTTIG - Fortschr. Chem. Phys. u. Physik. Chem. 18, (1), 12, (1924).
- (2) W. BILTZ et H. MULLER - Z. Anorg. Chem. 163, 257, (1927).
- (3) J.J. KATZ et E. RABINOVITCH - "The chemistry of uranium" National Nuclear Energy Series Div. VIII, Vol. 5, Mac Graw Hill, New-York (1951).
- (4) F.E. CROXTON - "Uranium and its compounds" A bibliography of unclassified litterature, K-295, Part - 2, U.S. AEC, Oak Ridge (1951).
- (5) R.E. ALLEN - "Uranium and its compounds" A bibliography of unclassified litterature, TID - 304 I, U.S. AEC, Oak Ridge (1953).
- (6) S.M. LANG - An annotated bibliography of selected references on the solid states reactions of the uranium oxydes. National Bureau of Standarts, Circular 535, Washington 1953.
- (7) L. GRAINGER - "Uranium and Thorium" Georges Newnes, London (1958).
- (8) BAGLEY et OLIVER - "The system U-O : a critical review of the litterature" U. King. A.E. Auth. 28 pages (1959).
- (9) H.E. CLEAVES, HALIN et KIMBLE - Report C.T. 1636 Avril 1944.
- (10) J. BELLE - "U O₂, Properties and nuclear applications" U.S.A.E.C. (Washington D.C. 1961).
- (11) M. CHEVRETON, M. MURAT, C. EYRAUD et E.F. BERTAUT - J. Phys. (Fr.), 24 juillet 1963, 443-446.
- (12) WILLIAM et WESTMACOTT - "Some observation on the formation of UO" Harwell Berks, 26 pages, (1956).
- (13) P. PERIO - Rapport C.E.A. N° 363, 107 pages (1955).
- (14) E. ROTHWELL - "High temperature substoichiometry in UO₂" Atomic Energy Res. Establis-
chement Harwell Berks U.K. 1961.
- (15) W.H. ZACHARIASEN - Report N° 1973, 24 avril 1945.
- (16) L. BREWER and als. - "The thermodynamics properties and equilibria at high temperature of
uranium halides, oxydes, nitrides and carbides. "National Nuclear Energy Series, Div. VII,
Vol. 6.
- (17) H. HERING et P. PERIO - Bull. Soc. Chim. (Fr.) 351 (1952).
- (18) R.J. ACKERMANN - "The high temperature, high vacuum vaporisation and thermodynamic pro-
perties of uranium dioxide" ANL - 5482 (Sept. 1955).
- (19) A. BURDESE - Gazz. Chem. Ital. (1959), 89, (3) 718-731.
- (20) P. GERDANIAN - C.R. Acad. Scien. (Fr.) 1962, 254, (6) 1 005-1 007.
- (21) A. ARROTT et J.E. GOLDMANN - Phys. Rev. 99, 1641, (1955).
- (22) F. GRONVOLD - J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 357, (1955).
- (23) F. GRONVOLD et H. HARALDSEN - Nature 162, (1948), 69.
- (24) P.E. BLACKBURN, J. WEISSBART et E.A. GULBRANSEN - J. Phys. Chem. 62, 902, (1958).

- (25) F.W. HILLEBRANDT - Z. Anorg. Chem. (1893), 3, 243.
U.S. Geol. Surv. Bull. (1893) ; 113, 37.
- (26) J.C. CLAYTON et S. ARONSON - "Densities of uranium oxide in the region UO_2 - U_4O_9 " Bettis Plant, Pittsburg, Pa, Westinghouse Electric Corporation, Oct. 1958, 96-100.
- (27) W.A. YOUNG, L. LYND, J.S. MOHL et G.G. LIBOWITCH - "An X-Ray and density study of nonstoichiometry in uranium oxide" North American Aviation, Atomics Int., Canoga Park, California USA 1962, 19 pages.
- (28) J.C. CLAYTON et S. ARONSON - "Some preparations and methods and physical characteristics of UO_2 powders" WAPD - 178 (Dec. 1958).
- (29) S. ARONSON, J.E. RULLI et B.E. SCHANER - J. Chem. Phys. USA 1961, 35 (4) 1382-88.
- (30) S. ARONSON - "A calculation of heat of solution of interstitial oxygen in UO_2 " Bettis At. Power Lab. Pittsburg, Pennsylvania, USA, WAPD-BT-23.
- (31) B.E. SCHANER - J. Nucl. Nat. 2, 110-120, (1960).
- (32) P. PERIO - Bull. Soc. Chim. (Fr.) 256, (1953).
- (33) K.B. ALBERMAN et J.S. ANDERSON - J. Chem. Phys. 1949, 17, 303.
- (34) P. PERIO - Bull. Soc. Chim. (Fr.) 256 (1953).
- (35) A.M. ANTHONY, R. KIYOURA et T. SATA - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1962, 255, (14) 1606-08.
- (36) B. BELBEOCH, C. PIEKARSKI et P. PERIO - Rapport C.E.A. 14 juin 1960.
- (37) B. BELBEOCH, C. PIEKARSKI et P. PERIO - Acta Cryst. 14, 837, (1961).
- (38) P. GERDANIAN et M. DODE - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1962, 225, (4), 665-667.
- (39) B. BELBEOCH et C. PIEKARSKI - Rapport C.E.A. CB-DM/803, 21-10-1959.
- (40) P.E. BLACKBURN, J. WEISSBART et E.A. GULBRANSEN - Research Report N° 100 FF 942 - R2, 1957.
- (41) J.S. ANDERSON - Bull. Soc. Chim. (Fr.) 781, (1953).
- (42) R.E. DE MARCO et H.A. HELLER - Amer. Ceram. Soc. Bull. 38, 7, 360-362, (1959).
- (43) S. ARONSON, R.B. ROOF et J. BELLE - J. Chem. Phys. 27, 137-144, (1957).
- (44) B.E. BLACKBURN - J. Chem. Phys. 62, 897, (1958).
- (45) S. ARONSON et J. BELLE - J. Chem. Phys. 29, 151, (1958).
- (46) R.K. WILLARDSON, J.W. MOODY et H.L. GOERING - J. Inorg. Nucl. Chem. GB, 1958, 6, 1, 19-33.
- (47) K. SUDO et A. KIGOSHI - Sci. Rep. Res. Inst. Tokoku Univ. Ser. A, Japon, 1961, 13, 131-138.
- (48) L.E.J. ROBERTS et A.J. WALTER - J. Inorg. Nucl. Chem. GB, 1961, 22, (3/4), 213-219.
- (49) L.E.J. ROBERTS et A.J. WALTER - United Kingdom Atomic Energy Authority Report AERE - R - 3345, Mai 1960.
- (50) K. KIUKKOLA - Acta Chem. Scand. 1962, 16, (2), 327-345.
- (51) R.E. RUNDLE et N.C. BAENZIGER - Report C.C., 1980, 23 novembre 1954.
- (52) W. OECHSNER de CONNINCK - Bull. Class. Sci. Acad. Roy. Belg. Page 226, (1901a).
- (53) W. OECHSNER de CONNINCK - Bull. Chim. et Phys. (7), 28, 6, (1903).
- (54) W. OECHSNER de CONNINCK - Bull. Class. Sci. Acad. Roy. Belg., page 321, (1901b).
- (55) W. OECHSNER de CONNINCK et A. REYNAUD - Bull. Soc. Chim. (Fr.) 11, 1037, (1912).
- (56) R. SCHWARTZ - Helv. Chim. Acta 3, 345, (1920).
- (57) R. LYDEN - Finska kemistsamf. Medd., 48, 124, (1939).
- (58) R.E. RUNDLE, N.C. BAENZIGER, A.S. WILSON et R.A. MAC DONNOLD - J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 99.
- (59) C. WAGNER et W. SCHOTTKY - Z. Phys. Chem. (B), 11, 163, (1931).

- (60) H.R. HOEKSTRA, S. SIEGEL, L.H. FUCHS et J.J. KATZ - J. Phys. Chem. 59, 136, (1955).
- (61) K. SUDO et A. KIGOSHI - Sc. Rep. Res. Inst. Tokoku Univ. Japon 1961, 13, 6, 448.
- (62) R.E. RUNDLE, N.C. BAENZIGER, A.S. WILSON et R.A. MAC DONNALD - Report C.C. 2397, page 35, (1945).
- (63) S. FRIED et N.R. DAVIDSON - "The ignition of UO_3 in oxygene at high pressure and the cristallisation of UO_3 " : Nat. Nucl. Energy Series Div. VIII, Vol. 6.
- (64) J.S. ANDERSON - Proc. Roy. Soc. London A (1946), 185, 69.
- (65) A. BOULLE et M. DOMINE BERGES - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1948, 227, 1365.
- (66) A. BOULLE et M. DOMINE BERGES - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1949, 228, 72.
- (67) M. DOMINE BERGES - Thèse Paris 1949.
- (68) H.R. HOEKSTRA et S. SIEGEL - J. Inorg. Nucl. Chem. GB, 1961, 18, 154-165.
- (69) C.A. KRAUS - Report A-281, 7 septembre 1942.
- (70) C.A. KRAUS - Report A-1096, 29 juin 1944.
- (71) HAWTHORN - "A resume of past work on uranium peroxyde precipitation" Ministry of Supply, Division of Atomic Energy (Production) 7 pages, 25/6/1953.
- (72) P. MARGOTIN et P. DURAND - Energie Nucléaire, 3, 6, 406-411, Nov. Dec. 1961.
- (73) H.R. HOEKSTRA et S. SIEGEL - Second Proceeding of the International Conference on the peaceful uses of Atomic Energy, Genève, 15/P/1548, (1958).
- (74) I. SHEFT, S. FRIED et N. DAVIDSON - J. Amer. Chem. Soc., 72, 2172, (1950).
- (75) E. WAIT - J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 309, (1955).
- (76) J.J. KATZ et D.M. GRUEN - J. Amer. Chem. Soc., 71, 2106, (1949).
- (77) J. GATES, R.B. PITT et I.O. ANDREWS - Manhattan, Project Report C.D. 495, 1945.
- (78) G. GORDON et H. TOUBE - J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 268, (1961).
- (79) E.H.P. CORDFUNKE - J. Inorg. Nucl. Chem. GB, 1961, 23, (3/4) 285-286.
- (80) J. ROUXEL - Bull. Soc. Chim. (Fr.) 191-200 (1962).
- (81) P. PERIO - Bull. Soc. Chim. (Fr.), 776 (1953).
- (82) D.E. CONNOLLY - Acta Cryst., 12, 949, (1959).
- (83) W.H. ZACHARIASEN - Manhattan, Project Report CP-1249 (1944).
- (84) F. GRONVOLD - Nature 162, (1948), 70.
- (85) S. SIEGEL - Acta Cryst. 8, 617, (1955).
- (86) W.B. WILSON - BMI Report 1328, (1959).
- (87) R.A. EWING, S.J. KUHL, J.R. et A.E. BEARSE - BMI Report 1115, (1956).
- (88) CH. et Y. EYRAUD - Laboratoire N° 12, 1320, (1955).
- (89) Chart of the Nucleides ; Knolls Atomic Power Laboratory, 5 th, ed. revised to april 1956.
- (90) W.H. SULLIVAN - Trilinear Chart of Nucleides, Union Carbide Nuclear Company Oak Ridge National Laboratory, Janvier 1957.
- (91) I.M. KOLTHOFF et P.J. ELVING - Treatise of Analytical Chemistry, Vol. 1, Part 1, Edward WICHERS Ed. Interscience, New-York, 1959, Page 163.
- (92) G.S. PETIT et C.A. KIENBERGER - Anal. Chim. Acta (B), 1961, 25, (6), 579-586.
- (93) S. BRUNAUER, P.H. EMMET et E. TELLER - J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938).
- (94) W. MEYER - Z. Electrochem. 50, 1944, page 274.
- (95) M. et R. FREYMANN - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1949, 229, 1013.
- (96) M. et R. FREYMANN - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1952, 235, 1125-1127.

- (97) M. et R. FREYMANN - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1952, 235, 1256-1259.
- (98) M. et R. FREYMANN - J. Chim. Phys. 1952, 20, 1970-1971.
- (99) M. LE BLANC et H. SACHSE - Ber. Sachs. Ges. (Akad.) Wiss. 82, 1931, page 155.
- (100) P. GUILLERY - Ann. Phys. 14, 1932, 218.
- (101) M. MURAT et CH. EYRAUD - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1962, 254, (17), 3084-3086.
- (102) W.E. GARTNER - "Chemistry of the solid state" p. 141 Butterworths Scientific Publications London - 1955.
- (103) B.M. ARGIROPOULOS - Thèse Lyon 1962.
- (104) P. JOLIBOIS et R. BOSSUET - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1922, 174, 386.
- (105) NGUYEN-HOANG-NGHI - Thèse Lyon 1961.
- (106) M. MICHALLET - Thèse Lyon 1961.
- (107) H.W. RUSSEL - J. Amer. Chem. Soc. 18, 1, (1935).
- (108) C. WAGNER - Z. Phys. Chem. (1933), B 22, 181.
- (109) A. BOULLE, JOUY et M. DOMINE BERGES - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1950, 250, 300-302.
- (110) P. LEBEAU - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1922b, 174, 380.
- (111) J.K. DAWSON et M.W. LISTER - J. Chem. Soc. 449, 2181-2187, (1950).
- (112) A.F. ANDRESEN - Acta Cryst., 11, 612-614, (1958).
- (113) R. SATO - Acta Cryst., 7, 763-771, (1961).
- (114) FRENKEL - Z. Physik. 1926, 35, 652.
- (115) SCHOTTKY - Z. Physik. Chem. 1935, B 29, 335.
- (116) A.N. LULITCHEV, F.J. TCHOUPRYNINE, S.I. KOVALENKO - Zavodsk. Lab. SSSR, 1957, 23, 8, 931-934.
- (117) I.E. PUDDINGTON - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 592, (1944).
- (118) H.R. HOEKSTRA, A. SANTORO et S. SIEGEL - J. Inorg. Nucl. Chem. GB, 18, 166-178, (1961).
- (119) N.P. GALKIN, V.D. VERAYTIN, V.P. KARPOV et I.B. BRAVERMAN - Atomnaya Energiya (URSS) 1962, 12, (6), 531-533.
- (120) R.M. DELL et V.J. WHEELER - Trans. of the Farad. Soc. GB, 1962, 58 Part 8, (476), 1590-1607.
- (121) A.F. BESSONOV, V.G. VLASSOV et V.N. STREKALOVSKY - Zh. Prikladnoi Khimii (URSS) 1962, 35, (3), 657-660.
- (122) British - 4 Report B. R. 250 23 juin 1943.
- (123) V.N. STREKALOVSKII, A.D. NEIMAN et A.F. BESSONOV - Zh. Fizicheskoi Khimii (URSS) 1962, 36, (6), 1355-1358.
- (124) K.J. NOTZ, C.W. HUNTINGTON et W. BURKHARD - I.E.C. Process Des. Development (USA) 1962, 1, (3), 213-217.
- (125) A. MORROW, S. GRAVES et L. TOMLINSON - Trans. Farad. Soc. 1961, 57, 8, 1400-1409.
- (126) R.E. DE MARCO et M.G. MENDEL - J. Phys. Chem. 1960, 64, 132.
- (127) K.J. NOTZ et M.G. MENDEL - J. Inorg. Nucl. Chem. GB, 1960, 14, 1/2, 55-64.
- (128) R.E. DE MARCO et M.G. MENDEL - Chem. Engng. News, USA, (1959), 37, 15-45.
- (129) C.A. ALEXANDER - "Vapor-solid Equilibria in the uranium oxyde-oxygen system" Ph. D. Ohio State University 1961.
- (130) E. AUKRUST, T. FORLAND et K. HAGEMARK - "Equilibrium measurements and interpretation of non stoichiometry in UO_{2+x} " Instituti for Atomenergi, Kjeller Res. Establishment, Lillestrom, Norvege, 1962, 14 pages.

- (131) V.M. ZHUKOVSKII, V.G. VLASSOV et A.G. LEBEDEV - Fizika met. 1. Metal. (URSS) 1962, 14, (3), 475-477.
- (132) J.S. ANDERSON et J.O. SAWYER - Proc. Chem. Soc. 1960, page 145.
- (133) R.W. THACKRAY et P. MURRAY - A.E.R.E. Harwell, Nov. 1959, 27 pages.
- (134) HARRINGTON et RUEHLE - Uranium production Technology (Van Nostrand, 1959).
- (135) M. MURAT et CH. EYRAUD - Bull. Soc. Chim. (Fr.), 2589-2590, (1963).
- (136) W. MIXTER - Z. Anorg. Chem. 78, (1912) 237.
- (137) E.V. TKACHENKO, A.D. NEUMIN, V.G. VLASSOV et V.N. STREKALOVSKI - Fiz. Metal.i. Metalloved 16, (2), 193-197, (1963).
- (138) V.G. VLASSOV et A.G. LEBEDEV - Isv. Vyssh. uch. zav. chernaya Metallurgia 1960, N° 7, page 5.
- (139) A.M. GEORGES et M.D. KARKHANAVALA - J. Phys. and Chem. of solids (GB) 1963, 24, (10), 1207-1212.
- (140) S. ARONSON - U.S. At. Energy Comm. WAPDTM - 44, 15, (15 Mars 1957).
- (141) SUCKSMITH - Phil. Mag 14, 1122, (1932).
- (142) WEDEKNIND et HORST - Ber. 48, 111, (1915).
- (143) MEYER - Wied. Ann. 69, 245, (1899).
- (144) TILK et KLEMM - Z. Anorg. u. Alleg. Chem. 240, 235, (1939).
- (145) HARALDSEN et BACKEN - Naturwissenschaften 28, 127, (1940).
- (146) L. NEUMANN - Collect. Czechosl. Chem. Communic. (1960), 25, (8), 2235-2236.
- (147) M. LE BLANC et H. SACHSE - Z. Phys. 32, 887, (1931).
- (148) W. BLUM - J. Amer. Chem. Soc. 38, 1282, (1916).
- (149) W.H. ZACHARIASEN - Manhattan Project Report CK - 2667 et CC - 2768 (1945).
- (150) W.H. ZACHARIASEN - Acta Cryst. 1, 265-268, (1948).
- (151) H.H. VON BAUMBACH et C. WAGNER - Z. Phys. Chem. 1933, B 22, 199.
- (152) H.H. VON BAUMBACH et C. WAGNER - Z. Phys. Chem. 1934, B 24, 59.
- (153) J. PHILIBERT - J. Phys. (Fr.) 1963, 24, 7, 430-37.
- (154) E. FRIEDERICH et W. MAYER - Z. Physik 31, 813, (1925).
Z. Physik 85, 278, (1928).
- (155) H.R. HOEKSTRA et J.J. KATZ - Analyt. Chem. (1953), 25, 1608-12.
- (156) B. RAZ et H.E. SCHMIDT - J. Nucl. Nat. 8, 2, (1963), 265-267.
- (157) V.M. ZHUKOVSKIY, V. TKACHENKO et V.G. VLASSOV - Fizika met. i metal. 15, 2, 210-214, (1963).
- (158) S. ARONSON et J.C. CLAYTON - J. Inorg. Nucl. Chem. 1958, 7, 4, 384.
- (159) L. LYND - "Preparation of stoichiometric UO_2 by thermal decomposition of $\text{UO}_2 \cdot \text{I}_2$ " NAA-SR-6643, North American Aviation, Atomic Int. Canoga Park, California, USA 1962, 17 pages.
- (160) VON REINHARD VON AMMON - Nukleonik, Vol. 5, N° 7, 274-78, (1964).
- (161) A. GUINIER - "Théorie et technique de la radiocristallographie" Dunod 1956, p. 222.
- (162) B.O. LOOPSTRA - "The structure of U_3O_8 " Reactor Centrum, Nederland, Petten, Netherlands : Communication au colloque international de diffusion et de diffraction neutronique 3-5 sept. 1963 Grenoble.
- (163) B. CHODURA et J. MALY - "X-Ray diffraction work on single crystal of U_3O_8 " 1958, Second United Nations International Conference Peaceful Uses Atomic Energy Vol. 28, 223.
- (164) L.H. MILNE - Am. Miner., 36, 415, (1951).
- (165) E.J. BROOKER et E.W. NUFFIELD - Am. Miner. 37, 363, (1952).

- (166) SWANSON et FUYAT - NBS Circular 539, Vol. 11, 33, (1953).
- (167) J. WEISSBART - Westinghouse Electric Corp. Pittsburg Pennsylvania 1959.
- (168) L.E.J. ROBERTS - J. Chem. Soc. 1954, 3332.
- (169) ANDERSON, L.E.J. ROBERTS et A.J. WALTER - J. Chem. Soc. 1955, 3940.
- (170) M.J.M. LEASK, L.E.J. ROBERTS, A.J. WALTER et W.P. WOLF - J. Chem. Soc. 1963, 4788-94.
- (171) J. BESSON, C. MOREAU et J. PHILLIPOT - Bull. Soc. Chim. (Fr.) 1069-74, (1964).
- (172) L. LYNDS, W.A. YOUNG, J.S. MOHL et G.G. LIBIWITZ - Adv. Chem. Ser. USA (1963), N° 39, 58-65.
- (173) W. HARTMANN - Z. Physik 102, 709, (1936).
- (174) W.B. WILSON - "UO₂ single crystal" At Energy Commission.
Janvier 1955, 9 pages, APEX - 187.
Juin 1952, APEX - 202.
- (175) C.A. ALEXANDER, J.D. JACKSON, H. GOERING et F.A. ROUGH - "Growth of UO₂ single crystals" BMI Columbus 1, Ohio 1961, G - 1, G - 2.
- (176) P. NAGEL, J. DEVREESE et M. DENAYER - J. Appl. Phys. (1964) 35, 4, 1175-1180.
- (177) A. DUQUESNOY et F. MARION - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1964, 258, 4072-75.
- (178) A. DUQUESNOY et F. MARION - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1964, 258, 4550-53.
- (179) A. DUQUESNOY et F. MARION - C.R. Acad. Sci. (Fr.) 1964, 258, 4567-59.
- (180) F.A. SCOTT et L.K. MUDGE - J. Mat. Nucl. Pays-Bas (1963), 6, 3, 245-51.
- (181) B. BELBEOCH, C. PIEKARSKI et P. PERIO - J. Nucl. Mat. Pays-Bas (1961), 3, 1, 60-66.
- (182) T.M. WILLIS - "Position of the oxygen atoms in UO_{2.13}" Nature. 23 février 1963, Page 755, vol. 197.
- (183) B. BELBEOCH - "Structures apparentes à UO₂" Rapport C.E.A. AM/1354 Fevr. 1964.
- (184) "Large uranium oxide single cristal by MOL" Refract. J., (G.B.) (1963), 39, N° 2, 54.
- (185) M. MURAT, M. CHEVRETON, G. BERODIAS et CH. EYRAUD - J. Chim. Phys. (Fr.) 1964 812-815.
- (186) L.E.J. ROBERTS - Quat. Rev. (London) The Chem. Soc. 15, 442-460 (1961).
- (187) B. BELBEOCH, E. LAREDO et P. PERIO - Rapport CEA DM/1356 Février 1964.
- (188) P. GERDANIAN - Thèse, Paris, 1964, page 24.
- (189) R.A. WOLFE - U.S. At. Energy. Comm. WAPDT - 270, 17 p. (1963).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I - Généralités sur le système uranium-oxygène.....	6
CHAPITRE II - Techniques expérimentales et appareillage.....	10
CHAPITRE III - Evolution thermique du trioxyde d'uranium sous vide.....	20
I) Résultats relatifs aux techniques générales.....	20
II) Résultats relatifs à l'étude des propriétés électriques.....	29
CHAPITRE IV - Etude des phases obtenues à l'issue de la réduction de U_3O_8 par l'hydrogène.	41
RESUME ET CONCLUSION.....	57
BIBLIOGRAPHIE.....	59

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES PILES A COMBUSTIBLES A HAUTE TEMPERATURE

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. BRACONNIER

Les membres du Jury :

Ch. EYRAUD

S. TEICHNER

J. DREUX

M. CHEVRETON

J. ELSTON

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 13 Février 1965

Le Recteur

Président du Conseil de l'université

P. LOUIS

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

TYPO-OFFSET

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 118
1965

